



João Pedro Paulino Violante

Licenciado em Ciências da Engenharia Mecânica

**Calibração de filtros de factor de
transmissão e reflexão por
espectrofotómetros**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Doutora Helena Navas, Universidade
Nova de Lisboa - FCT

Co-orientador: Doutor Olivier Pellegrino, Instituto
Português da Qualidade

Presidente: Prof. Doutor Jorge Joaquim Pamies Teixeira

Arguente: Doutora Maria Isabel Araújo Godinho

Vogal: Prof. Doutor José Fernando Gomes Requeijo



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

[Setembro 2011]

Direitos de cópia

Calibração de filtros de factor de transmissão e reflexão por espectrofotómetros.

© João Pedro Paulino Violante. FCT-UNL, 2011

A faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dedicatória e agradecimentos

Gostaria de expressar o meu agradecimento a todos os que participaram, de algum modo, na elaboração desta tese de mestrado.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus coordenadores, Doutor Olivier Pellegrino e Prof. Doutora Helena Navas pela dedicação, disponibilidade e toda a ajuda ao longo de todo o ano lectivo, foram incansáveis, o meu muito obrigado.

Não posso deixar de agradecer aos meus pais pelo esforço, paciência e confiança depositada em mim, sem vocês não teria sido possível, muito muito obrigado.

À minha namorada Cátia Mendes, por todos os bons e maus momentos que passamos juntos, é a ti amor.

Por último aos meus amigos, que me apoiaram ao longo deste percurso académico, nunca vos esquecerei. Obrigado amigos.

Resumo

A tese, aqui apresentada, refere-se ao estudo da metodologia desenvolvida no Laboratório de Espectrofotometria, do Instituto Português da Qualidade para medições de factores de transmissão regular e de reflexão regular, com um instrumento de medição de elevada qualidade. Neste organismo, o Laboratório Central de Metrologia é o Instituto Nacional de Metrologia, garante das qualidades das medições em Portugal pela realização e manutenção das unidades de base do Sistema Internacional de Unidades de medida, onde se encontra o Laboratório de Espectrofotometria. Assim a rastreabilidade ao SI dos resultados de medição neste Laboratório é obtido pela utilização de amostras padrão de factor de transmissão e de reflexão do Laboratório Primário de Espectrofotometria do Instituto Nacional de Metrologia do Reino Unido. Os padrões de factores de transmissão são amostras de vidro, enquanto os padrões de factor de reflexão regular são cerâmicas de superfícies brilhantes ou mates. Os métodos são publicados em normas internacionais cuja optimização da aplicação foi um objectivo deste trabalho. Após um fase de estudo dos principais parâmetros relevantes em metrologia de espectrofotometria fundamental, procedeu-se à redacção dos procedimentos técnicos das configurações em transmissão e em reflexão. A apresentação de certificados de certificação concluíram este trabalho, quer para medição de factor de transmissão, quer para medição de factor de reflexão.

Termos chave

Metrologia → Calibração → Transmissão → Reflexão

Abstract

The thesis presented here refers to the study of the methodology developed in the Laboratory of Spectroscopy of the Portuguese Institute of Quality factors for transmission measurements or reflection, with a high quality measuring instrument. In this institution, the Central Laboratory of Metrology is the National Institute of Metrology, which ensures the quality of measurements in Portugal by the development and maintenance of the base units of the International System of Units of measure, where the Spectroscopy Laboratory is found. Thus, the traceability to the SI of the measurement results in this laboratory is obtained by use of standard samples of transmittance factor and reflection factor from the Primary Laboratory of Spectroscopy of the National Metrology while the standards of regular reflection factors are shiny surface or matt surface ceramic. The methods are published in international standards whose application optimization is a goal of this paper.

After a study hase of the main Institute of the UnitedKingdom. The standards of the transmission factors are glass samples,

parameters relevant to fundamental metrology spectrophotometry, the technical proceedings of the settings in transmission and reflection were drafted. The presentation of certification certificates,for both the measuring of the transmission factor and the measuring of the reflection factor, completed this work.

Keywords

Metrology→ Calibration→Transmittance→Reflection

Índice

1	Enquadramento.....	1
1.1	Introdução.....	1
1.2	Génese do problema.....	1
1.3	Parceria FCT-UNL/ IPQ	2
1.4	Organização do documento	2
2	Metrologia.....	3
2.1	Sistema português da qualidade.....	3
2.2	Categorias da metrologia	4
2.3	Domínios da metrologia	5
2.4	Rastreabilidade e calibração	6
3	Introdução teórica	7
3.1	Espectro electromagnético.....	7
3.2	Grandezas energéticas, fotónicas e fotométricas	11
3.2.1	Geometria e grandeza associada aos feixes luminosos.....	11
3.2.2	Grandezas energéticas	11
3.2.3	Grandezas fotónicas.....	12
3.2.4	Grandezas fotométricas	13
3.2.5	Correspondência entre as diferentes grandezas	14
3.3	Espectrofotometria	15
3.3.1	Medições consideradas.....	15
3.3.2	Calibração em comprimento de onda	16
3.3.3	Calibração em grandezas radiométricas.....	18
3.4	Espectrofotómetro	25
3.4.1	Componentes do espectrofotómetro.....	25
3.4.2	Sistema de radiação.....	26
3.4.3	Tipos de fontes de radiação	26
3.4.4	Sistema dispersivo	27
3.4.5	Compartimento-amostra.....	29
3.4.6	Detectores	29
3.4.7	Esfera de integração	30
3.5	Fontes de degradação de desempenho do espectrofotómetro	31
3.6	Práticas recomendadas.....	31
4	Análise de uma amostra para factor de transmissão	33
4.1	Objectivo.....	33
4.2	Descrição.....	33
4.3	Análise da amostra “JH93”.....	33
4.4	Validação das rectas de calibração.....	41
4.5	Conclusão.....	42
5	Medições de factor de transmissão para tamanho de amostra superior.....	43

5.1	Objectivo.....	43
5.2	Descrição.....	43
5.3	Montagem standard vs. Montagem 2.....	43
5.4	Definir recta de calibração para as duas montagens.....	44
5.5	Conclusões.....	45
6	Parâmetros de influência nas medições para reflexão.....	47
6.1	Objectivo.....	47
6.2	Descrição.....	47
6.3	Tamanho do feixe incidente	47
6.4	Nível zero de reflexão	48
6.5	Diferentes propriedades do “white standard” para reflexão	48
6.6	Operador	49
6.7	Número de réplicas	49
6.8	Amostra referência	50
6.9	Outras influências: variação da temperatura	50
6.10	Outras influências: não homogeneidade das amostras	51
6.11	Conclusão.....	51
7	Análise de uma amostra para factor de reflexão	53
7.1	Objectivo.....	53
7.2	Descrição.....	53
7.3	Análise da amostra 1080.....	53
7.4	Validação das rectas de calibração.....	62
7.5	Conclusão.....	62
8	Conclusão	63
9	Bibliografia utilizada	65
10	Bibliografia revista	67

Índice de figuras:

Figura 1.1	2
Figura 1.2- Instituto português da qualidade.....	2
Figura 2.1- Sistema da metrologia.	4
Figura 2.2- Cadeia de rastreabilidade.	6
Figura 3.1-Onda electromagnética [4].....	8
Figura 3.2- Espectro electromagnético [5]	8
Figura 3.3- Geometria das superfícies elementares, dA_f e dA_r [5]	11
Figura 3.4-Curvas de sensibilidade cromáticas olho humano [5]	13
Figura 3.5- Idealização do fenómeno reflexão e transmissão [6]	15
Figura 3.6- Comprimentos de onda observados em função dos comprimentos de onda de referência para a amostra de referência de óxido de hólmio em matriz de vidro.	18
Figura 3.7 Luz difusa heterocromática [6]	25
Figura 3.8 Luz difusa isocromática [6]	25
Figura 3.9- Espectrofotómetro Lambda 950 [10]	26
Figura 3.10- Lâmpada deutério [5].....	27
Figura 3.11- Monocromador [11].....	27
Figura 3.12- Incidência do feixe luminoso [5].....	28
Figura 3.14- Amostras padrão.....	29
Figura 3.13- Compartimento-amostra, na montagem de origem.....	29
Figura 4.1- Amostra JH93	33
Figura 5.1- Amostras montagem de origem.....	43
Figura 5.2- Amostras montagem 2.....	43
Figura 5.3- Montagem 2	43
Figura 5.4- Alinhamento entre amostra e referência.....	44
Figura 6.1- Suporte de diminuição do feixe incidente	47
Figura 6.2- Erro associado à variação do tamanho do feixe.	48
Figura 6.3-erro associado à melhoria da caixa utilizada.....	48
Figura 6.4- Erro associado mattwhite vs glosswhite	49
Figura 6.5- Erro associado ao operador “mattwhite”	49
Figura 6.6- Erro associado ao operador “glosswhite”	49
Figura 6.7- Erro associado ao aumento do número de réplicas	50
Figura 6.8 Erro associado à troca da amostra referência	50
Figura 7.1- Representação gráfica da amostra 1080.	62

Índice de tabelas:

Tabela 2-1- Principais domínios da metrologia [2]	5
Tabela 3-1- Espectro electromagnético	9
Tabela 3-2- Grandezas e unidades energéticas	14
Tabela 3-3- Grandezas e unidades fotométricas	14
Tabela 3-4-Grandezas e unidades fotónicas	14
Tabela 3-5- Diferenças entre reflexão e transmissão.	16
Tabela 3-6- Valores certificados de comprimentos de onda das transições principais de material de referência com óxido do hólmio produzido e certificado pelo NPL	17
Tabela 3-7- Valores observados para a amostra de referência de óxido de hólmio	17
Tabela 3-8- Expressões dos símbolos na equação 3-42 em função da configuração do dispositivo de medição: transmissão regular ou reflexão regular	20
Tabela 3-9 Componente de incerteza-padrão devida à não linearidade dos detectores	23
Tabela 4-1- Valores de transmissão da linha de base, $T_0(\lambda) = 0,00\%$	34
Tabela 4-2- Valores de transmissão da linha de base, $T_r(\lambda) = 100,00\%$	34
Tabela 4-3- Valores de transmissão e de dispersão para o filtro JH93	34
Tabela 4-4- Valor de transmissão e dispersão resultante	35
Tabela 4-5- Valores de transmissão da linha de base, $T_0(\lambda) = 0,00\%$	35
Tabela 4-6- Valores de transmissão da linha de base, $T_r(\lambda) = 100,00\%$	35
Tabela 4-7- Valores de factor transmissão e de dispersão para o filtro JH93	36
Tabela 4-8- Valor de factor de transmissão e dispersão resultante	36
Tabela 4-9- Valor de transmissão e dispersão resultante após dois dias de medição	36
Tabela 4-10- Valor de transmissão e dispersão resultante dos dois tipos de incerteza, A e B..	38
Tabela 4-11- Valores lidos e referência de factor de transmissão das amostras padrão e cálculo dos termos necessários para a obtenção das rectas de calibração.	39
Tabela 4-12- Valores lidos e referência de factor de transmissão das amostras padrão e cálculo dos termos necessários para a obtenção das rectas de calibração	40
Tabela 4-13- Cálculo do valor corrigido de factor de transmissão e incertezas associadas	40
Tabela 4-14- Coeficientes da recta de calibração	41
Tabela 4-15- Coeficientes da recta de calibração	41
Tabela 4-16- Valores corrigidos das leituras da amostra JB93 e respectivo score	41
Tabela 5-1- Coeficientes da recta calibração através da montagem 2	45
Tabela 5-2- Coeficientes da recta calibração através da montagem 1	45
Tabela 6-1- conclusão de influências para factor de reflexão	51
Tabela 7-1-- Valores de reflexão da linha de base, $Z(\lambda) \approx 0,00\%$	54
Tabela 7-2- Valores de reflexão da linha de base, $C(\lambda) = 100,00\%$	54
Tabela 7-3- Valores de reflexão e dispersão da amostra 1080, $s(\lambda)$	54
Tabela 7-4- Valores certificados pelo NPL para a amostra 100%glossywhitee incerteza associada	55
Tabela 7-5- Valor resultante de factor de reflexão e dispersão resultante, $p(\lambda)$ e $u(p)$	55

Tabela 7-6--- Valores de reflexão da linha de base, $Z(\lambda) \approx 0,00\%$	56
Tabela 7-7- Valores de reflexão da linha de base, $C(\lambda) = 100,00\%$	56
Tabela 7-8 Valores de reflexão e dispersão da amostra 1080, $s(\lambda)$	56
Tabela 7-9- Valor resultante de factor de reflexão e dispersão resultante	57
Tabela 7-10- Valor de factor de reflexão e dispersão resultante dos dois dias de medição	57
Tabela 7-11- Cálculo das incertezas do tipo B	58
Tabela 7-12- Valor lido de factor de reflexão e dispersão resultante	58
Tabela 7-13- Valores lidos e reflexão de factor de reflectância das amostras padrão necessários para a obtenção das rectas de calibração	59
Tabela 7-14 Valores lidos e referência de factor de reflexão das amostras padrão necessários para a obtenção das rectas de calibração	59
Tabela 7-15- Cálculo das rectas de calibração	60
Tabela 7-16- Cálculo do valor real de factor de reflexão e incertezas associadas	60
Tabela 7-17- Coeficientes das rectas de calibração	61
Tabela 7-18- Coeficientes das rectas de calibração	61
Tabela 7-19- Representação final dos dados de aquisição	61
Tabela 7-20- Valores corrigidos das leituras da amostra e respectivo <i>score</i>	62

Nomenclatura

$v \rightarrow$ Velocidade da luz

$f \rightarrow$ Frequência de radiação

$R_r \rightarrow$ Resolução da rede de difracção

$n \rightarrow$ Número de ordem de difracção

$N \rightarrow$ Número de linhas da rede de difracção

$\lambda \rightarrow$ Comprimento de onda

$\Delta\lambda \rightarrow$ Diferença de comprimento de onda

$\rho \rightarrow$ Factor de reflexão

$\rho(\lambda) \rightarrow$ Factor de reflexão resultante calculado experimentalmente

$\rho'(\lambda) \rightarrow$ Factor de reflexão resultante fornecido pelo certificado de calibração

$S(\lambda) \rightarrow$ Valor médio das medições de factor de reflexão da amostra em estudo

$Z(\lambda) \rightarrow$ Valor médio das medições para a amostra não reflectora

$C(\lambda) \rightarrow$ Valor médio das medições para a amostra totalmente reflectora

$u(\rho) \rightarrow$ Incerteza associada à medição para valores de reflexão

$T(\lambda) \rightarrow$ Factor de transmissão regular calculado experimentalmente

$T_0(\lambda) \rightarrow$ Factor de transmissão regular médio para a amostra igual 0%T

$T_R(\lambda) \rightarrow$ Factor de transmissão regular médio para a amostra igual 100%T

$T_a(\lambda) \rightarrow$ Factor de transmissão médio para a amostra em estudo

$u(T) \rightarrow$ Incerteza associada à medição para valores de factor de transmissão

Abreviaturas

IPQ \rightarrow Instituto português da qualidade

BIPM \rightarrow Bureau International des Poids et Mesures

SPQ \rightarrow Sistema português da qualidade

LCM \rightarrow Laboratório central de metrologia

Vis \rightarrow Zona do espectro correspondente à zona do visível

UV \rightarrow Zona do espectro correspondente à zona do ultravioleta

NIR \rightarrow Zona do espectro correspondente à zona do infravermelho próximo

CC \rightarrow Corrente continua

CA \rightarrow Corrente alterna

CIE \rightarrow Commission Internationale de l'Éclairage.

1 Enquadramento

1.1 Introdução

A Metrologia é a ciência que abrange todos os aspectos teóricos e práticos relativos às medições, qualquer que seja a incerteza em qualquer campo da ciência ou tecnologia. Nesse sentido a Metrologia Científica e Industrial é uma ferramenta fundamental no crescimento e inovação tecnológica, promovendo a competitividade e criando um ambiente favorável ao desenvolvimento científico e industrial em todo e qualquer país.

Assim, a metrologia é uma matéria fundamental para qualquer das áreas da engenharia, tendo em consideração necessidade das instituições, nomeadamente as de índole industrial, terem de se reger por normas de qualidade cada vez mais exigentes. O controlo que se tem de fazer para garantir produtos finais de qualidade exige equipamentos de medição adequados que se têm de manter em conformidade com as especificações (nomeadamente de incerteza).

A instrumentação é definida como “a ciência que desenvolve e aplica técnicas de medição, indicação, registo e controlo de processos de fabricação, visando a optimização e eficiência destes processos”[1]. O termo instrumentação pode ser utilizado para fazer menção à área de trabalho dos técnicos e engenheiros que lidam com processos industriais (técnicos de operação, instrumentação, engenheiros de processamento, de instrumentação e de automação), mas também pode referir-se aos vários métodos e técnicas possíveis aplicadas aos instrumentos. Para controlar um processo industrial (independentemente de qual o produto fabricado ou sua área de actuação) é necessária a medição e o controlo de uma série de variáveis físicas e para isso se utiliza a instrumentação.[1]

1.2 Génese do problema

São várias as razões para utilizar instrumentos calibrados, entre elas, assegurar leituras consistentes com outras medições, determinar a exactidão das leituras e estabelecer a fiabilidade do instrumento.

A calibração exige o levantamento e determinação das características metrológicas de um instrumento. A calibração pode ser realizada recorrendo à comparação directa com amostras padrão sendo esta uma ferramenta básica para assegurar a rastreabilidade de uma medição.

Anteriormente à realização do estudo, não havia sistemas calibrados para as medições de factores de transmissão e de reflexão regulares sendo estes de extrema importância para obtenção de resultados optimizados. O trabalho apresentado visa preencher essa lacuna, sendo realizado no Laboratório de Espectrofotometria do Instituto Português da Qualidade (IPQ).

As curvas de calibração obtidas permitirão corrigir o erro assumido pelo instrumento de medição, o espectrofotómetro. Sendo este o principal objectivo a atingir neste trabalho.

Após a realização do trabalho para estudo, os sistemas de medição de factores de transmissão e de reflexão regulares, efectuados no Instituto Português da Qualidade, passarão sempre a ser calibrados segundo o procedimento desenvolvido.

1.3 Parceria FCT-UNL/ IPQ

Este trabalho foi realizado em parceria entre a FCT-UNL e IPQ.

O Instituto Português da Qualidade, enquanto organismo gestor e coordenador do Sistema Português da Qualidade (SPQ), é um instituto público, integrado na administração indirecta do Estado Português, na tutela do Ministério da Economia e da Inovação (MEI), regido pelo Decreto de Lei nº 142/2007, de 27 de Abril e pela Portaria nº 540/2007, de 30 de Abril que aprovam respectivamente, a sua orgânica e estatutos.



Figura 1.1-Universidade nova de lisboa-FCT



Figura 1.2- Instituto português da qualidade

1.4 Organização do documento

Sendo a presente tese referente ao estudo da metrologia, na área da fotometria, apresenta-se como capítulo 2 a introdução ao conceito de metrologia seguido do capítulo 3 como introdução ao estudo da fotometria fundamental discutida ao longo deste trabalho assim como a descrição do instrumento de medição utilizado, *espectrofotómetro*. De seguida, no capítulo 4, apresenta-se a análise de uma amostra para factor de transmissão para uma amostra de forma geométrica standard. Uma vez descrita a análise da amostra, elaborou-se o estudo a um novo suporte de forma a poder validar as medições com amostras diferentes do standard, descrito no capítulo 5. No capítulo 6 e 7, apresentam-se respectivamente os parâmetros de influência nas medições de factor de reflexão e a análise de uma amostra para factor de reflexão. Como capítulo 8 apresenta-se a conclusão do trabalho elaborado e capítulo 9 a bibliografia referente a este estudo.

Em anexos apresenta-se os procedimentos técnicos de factores de transmissão regular e factores de reflexão regular.

2 Metrologia

A metrologia é a ciência da medição, provavelmente a mais velha ciência do mundo e o conhecimento de como é aplicada, uma necessidade fundamental em praticamente todas as áreas relacionadas com a ciência.

A metrologia não se apresenta ostensivamente e, na sua aparente calma, esconde conhecimentos profundos que só são familiares a poucos, mas que a maioria utiliza, confiante de que está a partilhar o conhecimento comum do significado de expressões como o metro, o quilograma, o litro, o watt, etc...A confiança é vital para permitir que a metrologia ligue as actividades humanas entre si e através das fronteiras geográficas e profissionais. Esta confiança é realçada com a crescente utilização da cooperação em rede, de unidades e de procedimentos de medição comuns, bem como com o reconhecimento, a acreditação e os ensaios de comparação de padrões de medição e de laboratórios de diferentes países.

Enquanto ciência da medição, a metrologia abrange três tarefas principais, a definição das unidades de medida internacionalmente aceites, a realização das unidades de medida, por métodos científicos e o estabelecimento de cadeias de rastreabilidade, documentando a exactidão de uma medição.

A metrologia é essencial na investigação científica, sendo esta a base de desenvolvimento da própria metrologia. A ciência elimina as fronteiras do possível a todo o momento e a metrologia fundamental segue os aspectos metrológicos destas novas descobertas. Isto significa mais e melhores ferramentas metrológicas, que permitem aos investigadores a continuação das suas descobertas em que apenas os domínios da metrologia que se desenvolvem podem continuar a ser parceiros da indústria e da investigação científica. Analogamente, a metrologia legal e industrial devem também desenvolver-se de tal forma que possam acompanhar as necessidades da sociedade e indústria [2].

2.1 Sistema português da qualidade

Entende-se por «**sistema português da qualidade**» como o conjunto de entidades e organizações inter-relacionadas e interactuantes que, segundo princípios, regras e procedimentos, congrega esforços para dinamização da Qualidade em Portugal, assegurando a coordenação dos três subsistemas: normalização, qualificação e metrologia.

«**Subsistema da metrologia**» o subsistema do SPQ que garante o rigor e a exactidão das medições realizadas, assegurando a sua comparabilidade e rastreabilidade, a nível nacional e internacional, e a realização, manutenção e desenvolvimento dos padrões das unidades de medida.

«**Subsistema de normalização**» o subsistema do SPQ que enquadra as actividades de elaboração de normas e outros documentos de carácter normativo de âmbito nacional, europeu e internacional.

«**Subsistema da qualificação**» o subsistema do SPQ que enquadra as actividades da acreditação, da certificação e outras de reconhecimento de competências e de avaliação da conformidade.

O instituto português da qualidade é ainda responsável pela representação de Portugal em organizações internacionais para a metrologia, como:

- *BIPM* (*Bureau* Internacional dos pesos e medidas)
- *OIML* (Organização internacional de Metrologia Legal)
- *EURAMET* (Cooperação Europeia para a Metrologia Fundamental)
- *WELMEC* (Cooperação Europeia na Metrologia Legal)
- *ISO* (Organização Internacional de Normalização)

2.2 Categorias da metrologia

De acordo com uma publicação da EURAMET [2], a metrologia pode ser dividida em três categorias com diferentes níveis de complexidade e exactidão. A designação de Metrologia Fundamental não tem nenhuma definição internacional, mas significa o nível mais elevado de exactidão dentro de um certo domínio. A metrologia pode consequentemente ser descrita como metrologia científica, complementada pelas partes de metrologia aplicada e legal, que requerem competências científicas, como explicamos a seguir na figura 2.1.

Metrologia Científica: tem como objectivo a organização e o desenvolvimento de padrões de medição e a sua manutenção.

Metrologia Legal: está relacionada com a exactidão das medições quando estas têm influência na transparência das transacções comerciais.

Metrologia Industrial ou aplicada: tem como objectivo assegurar o funcionamento adequado dos instrumentos de medição utilizados na indústria bem como os processos de produção e ensaio.

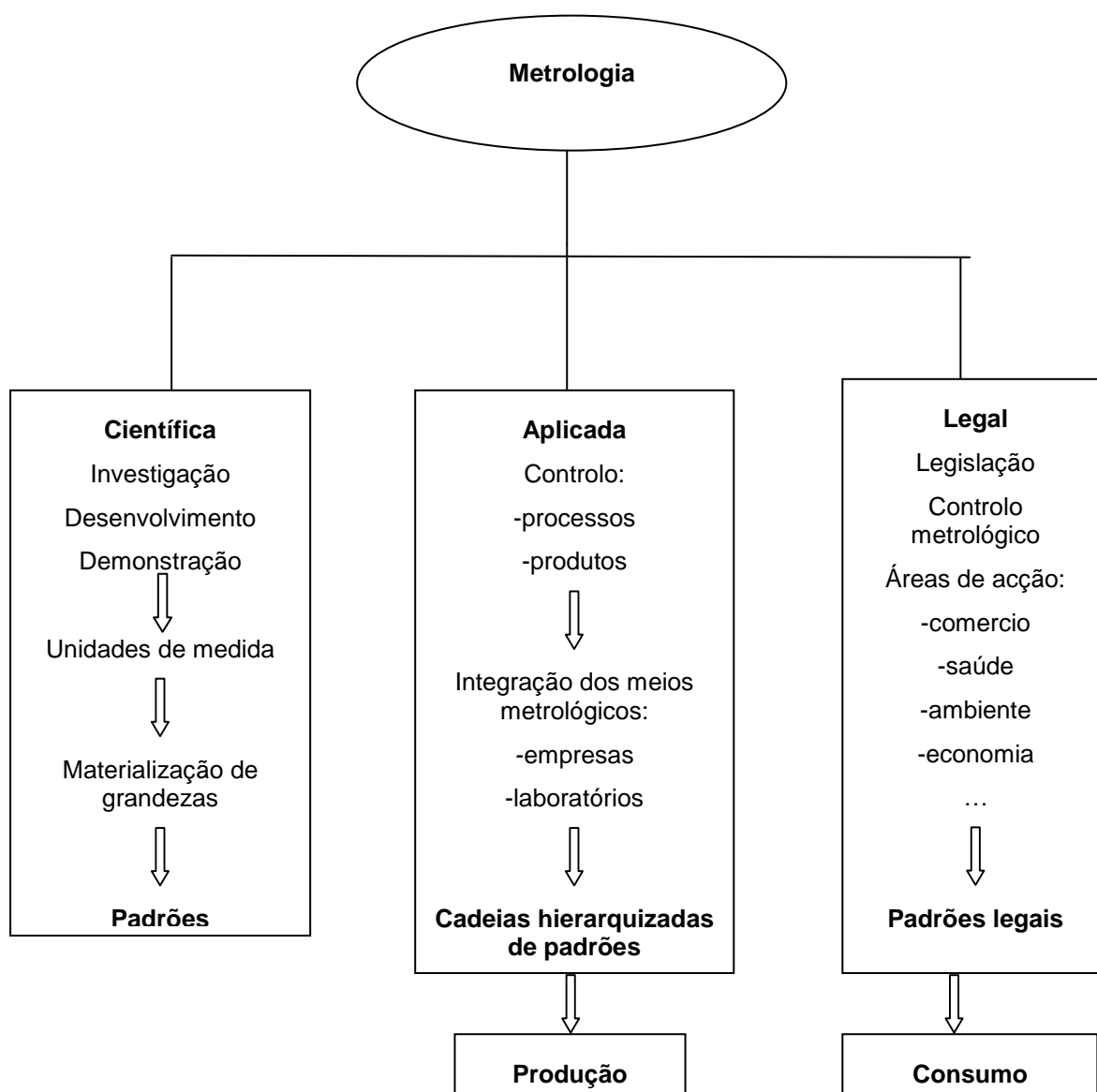


Figura 2.1- Sistema da metrologia.

2.3 Domínios da metrologia

Ainda segundo a publicação da EURAMET, os diferentes domínios da metrologia, ligadas às grandezas de base ou as grandezas mais solicitadas, é possível sintetizar os diferentes domínios da metrologia, como observado na Tabela seguinte.

Tabela 2-1- Principais domínios da metrologia [2].

Domínio	Subdomínio	Padrões importantes de medição
Massa e grandezas derivadas	-Medição de massa Força e Pressão -Volume e Densidade Viscosidade	-padrões de massa, balanças -células de carga, ensaios de força -vidraria de laboratório, densímetros
Electricidade e Magnetismo	-Electricidade DC -Electricidade AC -Electricidade HF -Alta corrente e tensão alta	-efeitos Josephson e Klitzing -conversores AC/DC, capacitâncias padrão -conversores térmicos, calorímetros -transformadores de medida de tensão e corrente
Comprimento	-Comprimento de onda e interferometria -Metrologia dimensional -Medições angulares -Forma -Qualidade de superfície	-lasers estabilizados -blocos padrão, escalas lineares -autocolimadores, mesas indexadas -rectilismo, planeza -padrões de rugosidade
Tempo e frequência	-Medição do tempo -Frequência	-relógio atômico de cézio, instrumentos de medição de tempo -relógio atômico, lasers
Termometria	-Medição da temperatura por contacto -Medição da temperatura sem contacto -Humidade	-termómetros de gás, termoelementos -corpos negros de alta temperatura -medidores do ponto de orvalho, higrómetros
Radiações ionizantes e Radioactividade	-Dose absorvida, produtos industriais de alto nível -Dose absorvida, produtos de medicina -Protecção da radiação -Radioactividade	-calorímetros, dosímetros -câmaras de ionização -feixes/campos de referencia de radiação -fontes certificadas de radiação
Fotometria e Radiometria	-Radiometria óptica -Fotometria -Colorimetria -Fibras ópticas	-radiómetro criogénico, detectores -detectores da região do visível, fotodíodos de silício -materiais de referência, fibras Au
Caudal	-Fluxo de gás -Fluxo de água -Fluxo de líquidos que não água -Anemometria	-gasómetros, contadores de gás -padrão de volume, padrões Coriolis -anemómetros
Acústica e ultra-sons e vibração	-Acústica em gases -Aceleração -Medidas de acústica em líquidos -Ultra-sons	-microfones -acelerómetros -hidrofones -medidores de potencia ultra-sónica
Quantidade de matéria	-Química ambiental -Química de produtos alimentares	-materiais puros -materiais referência certificados

2.4 Rastreabilidade e calibração

- a) Rastreabilidade: uma cadeia de rastreabilidade é um conjunto ininterrupto de comparações que asseguram que o resultado de uma medição ou o valor de um padrão se relaciona com as referências de nível mais elevado, terminando no nível final do padrão primário [2].

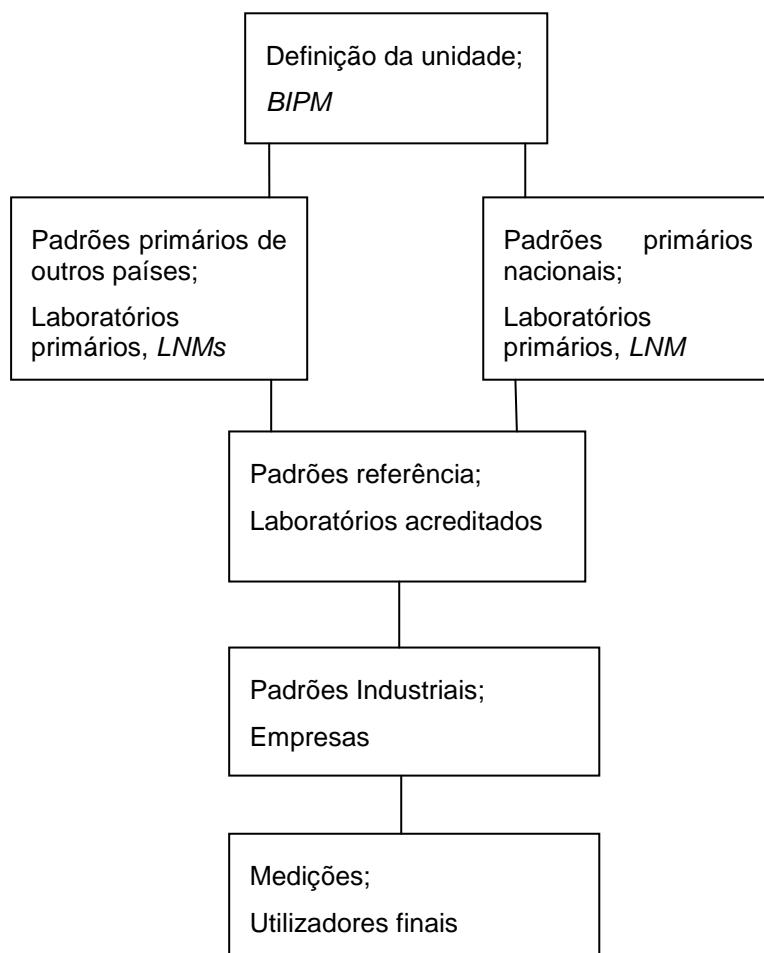


Figura 2.2- Cadeia de rastreabilidade.

- b) Calibração: a calibração envolve a determinação das características metrológicas de um instrumento. É conseguida através de uma comparação directa com padrões e é uma ferramenta básica para assegurar a rastreabilidade de uma medição. São várias as razões para utilizar instrumentos calibrados, entre elas, assegurar leituras consistentes com outras medições, determinar a exactidão das leituras e estabelecer a fiabilidade do instrumento [2].

3 Introdução teórica

3.1 Espectro electromagnético

Uma das formas de descrever a luz é como uma onda electromagnética, que verifica as equações de Maxwell. James Clerk Maxwell, provavelmente, o maior físico teórico do século XIX, sintetizou em equações matemáticas as descobertas experimentais ocorridas neste domínio da física escrevendo as equações 3-1 a 3-4.

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad \text{Equação 3-1}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad \text{Equação 3-2}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{d}{dt}\vec{B} \quad \text{Equação 3-3}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{d}{dt}\vec{D} \quad \text{Equação 3-4}$$

Nestas equações, \vec{E} é o vector campo eléctrico, \vec{D} é o vector deslocamento eléctrico, \vec{H} é o vector campo magnético, \vec{B} é o vector indução magnética, \vec{j} é o vector de densidade de corrente e ρ é a densidade de carga.

Podemos relacionar os vectores deslocamento eléctrico e campo eléctrico ao meio da equação 3-5.

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad \text{Equação 3-5}$$

Onde ϵ é a permissividade do meio. De mesmo, os vectores campo magnético e indução magnética podem ser relacionados ao meio da equação 3-6, onde μ é a permeabilidade magnética:

$$\vec{B} = \mu \cdot \vec{H} \quad \text{Equação 3-6}$$

As equações 3-1 e 3-2 correspondem às equações de Gauss para electricidade e para o magnetismo respectivamente, enquanto a equação 3-3 corresponde a lei de Faraday e a equação 3-4 corresponde a lei de Ampère, ambas modificadas por Maxwell.

Segundo estas equações, a radiação corresponde à propagação das ondas electromagnéticas dos vectores campo eléctrico, \vec{E} , e campo magnético, \vec{H} . Estes vectores de pulsação são perpendiculares entre si e ambos oscilam perpendicularmente ao vector do andamento de propagação da onda, \vec{v} . Embora autónoma e independente da fonte que a criou, essa propagação depende do meio atravessado, obedecendo às condições de continuidade na fronteira dos diferentes meios, levando a outras expressões das equações de Maxwell que descrevem a reflexão e a transmissão por ondas electromagnéticas, nestes meios.

O trabalho da tese apresentada aqui dedica-se unicamente a estes dois últimos fenómenos sem recorrer às equações de Maxwell. Pode-se então descrever, as propagações das ondas na forma de ondas planas harmónicas, ao meio das equações 3-7 e 3-8, que representam a forma de propagação dos vectores campo eléctrico e campo magnético cuja direcção é a de propagação do modo.

$$\vec{E} = \text{Re}\{\vec{E}_0 \cdot e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \phi)}\} \quad \text{Equação 3-7}$$

$$\vec{B} = \text{Re}\{\vec{B}_0 \cdot e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \phi)}\} \quad \text{Equação 3-8}$$

Onde, \vec{E}_0 e \vec{B}_0 , são vectores, representando a amplitude das oscilações, ω é a frequência angular, \vec{k} é o vector de onda e “Re” indica a parte real. Os campos físicos são sempre dados pela parte real dos campos complexos que apareçam nas equações [3].

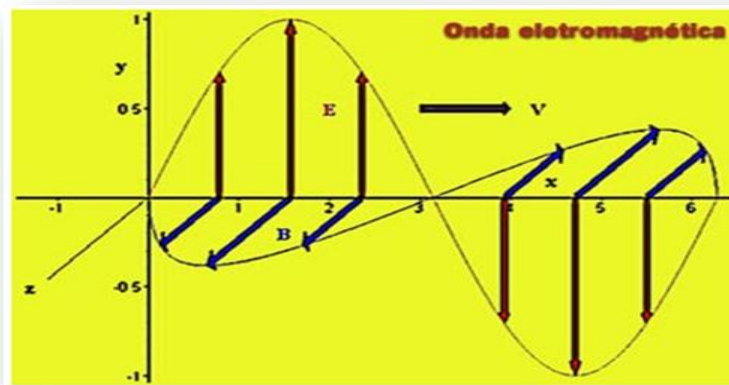


Figura 3.1-Onda electromagnética [4]

Num determinado meio de propagação, todas as ondas têm a mesma velocidade \vec{v} , que pode representar-se ao meio do comprimento de onda, λ , e da frequência, f , como indicado pela equação 3-9.

$$\lambda = \frac{v}{f}$$

Equação 3-9

Para uma dada amplitude do campo magnético podemos então caracterizar a onda pelo comprimento de onda, λ , ou pela frequência, f . A representação da variação dos valores das frequências ou comprimentos de onda das ondas electromagnéticas, ou espectro electromagnético costuma ser subdividido em regiões com características peculiares da radiação associada.

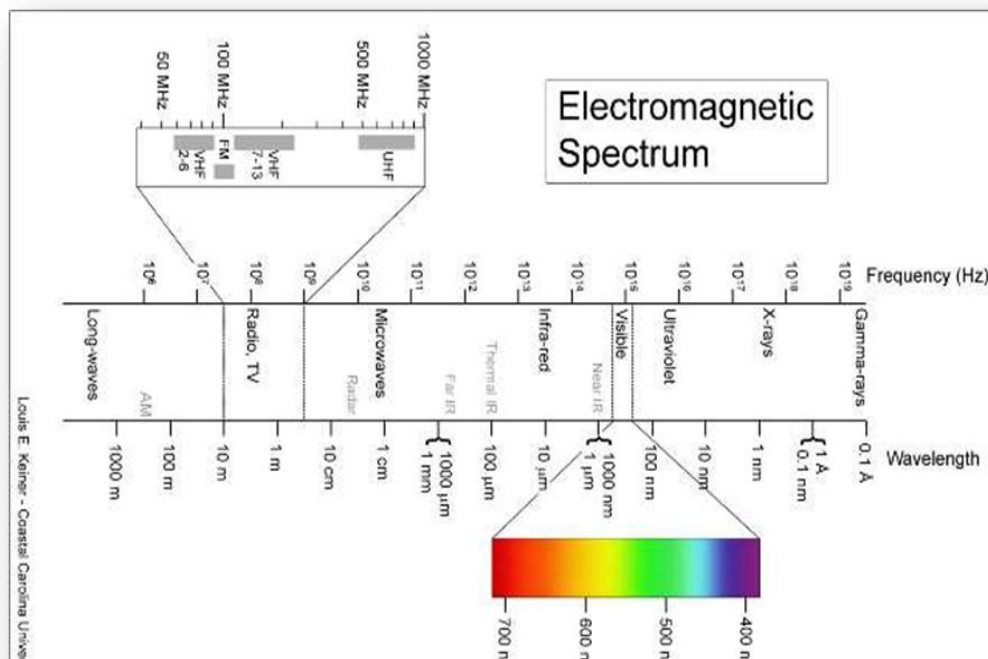


Figura 3.2- Espectro electromagnético [5]

Na figura 3.2, podemos verificar que para frequências superiores às do espectro visível, compreendido entre 380 nm e 780 nm, encontram-se os raios x e os raios γ . Frequências inferiores identificam as ondas infravermelhas, as micro-ondas e as ondas rádio.

Todos os métodos ópticos envolvem a interação da matéria com a radiação electromagnética e é através da natureza desta interação que se classificam os métodos para todos os comprimentos de onda do espectro electromagnético. Em função da configuração geométrica da análise da interação da radiação com a amostra, várias grandezas podem ser determinadas que resumimos na Tabela 3-1.

Tabela 3-1- Espectro electromagnético

Tipo de radiação	Interacções com a matéria
Raios γ	Transições nucleares
Raios x	Transições electrónicas da camada interna
Ultravioleta de vácuo Ultravioleta próximo Visível	Transições electrónicas da camada externa
Infravermelho próximo Infravermelho fundamental	Vibrações moleculares
Infravermelho longínquo Micro-ondas	Rotações moleculares
Ondas rádio	Orientações do spin

a) Ondas rádio

As ondas rádio são radiações electromagnéticas com comprimento de onda maior e frequência menor que as ondas infravermelho, sendo utilizadas em difusão de rádio ou televisão e sistemas de comunicação terrestre ou via satélite. Também denominadas de ondas hertzianas, podem ser definidas como radiações electromagnéticas produzidas por inversões rápidas de corrente num condutor, sendo para isso necessário uma estação de transmissão e uma estação de receptor. Este tipo ondas estende-se desde alguns hertz até aproximadamente 1 GHz (comprimento de muitos quilómetros até menos de 30 cm) e são habitualmente produzidas em circuitos electrónicos.

b) Microondas

As microondas são radiações com comprimentos de onda maiores que a radiação infravermelha e menores que as ondas hertzianas. Para produção deste tipo de ondas são utilizados transmissores de efeito de campo, transmissores bipolares ou válvula termiónicas. Além de circuitos electrónicos podemos ter emissões deste tipo em transições atómicas desde que os níveis energéticos envolvidos estejam próximos. Este tipo de ondas estende-se desde 1 GHz até aproximadamente 0,3 THz (comprimentos de onda variam entre 30 cm e 1 mm) e permitem a aplicação a fornos microondas, a conversas telefónicas e de televisão, orientação de aviões ou mesmo o estudo da origem do universo.

c) Infravermelho

A radiação infravermelha é uma radiação não ionizante que está adjacente ao final do vermelho do espectro da zona do visível. Este tipo de radiação pode ser compreendido como calor e é geralmente medido com dispositivos que reagem à variação da temperatura provocada pela absorção da radiação infravermelha. Por volta de 1800, William Herschel

demonstrou que o calor pode ser captado sob a forma de imagem e que esta se pode dividir nas três categorias seguintes: infravermelho próximo, para comprimentos de onda compreendidos entre os 780 nm e 2500 nm, infravermelho médio, para comprimentos de onda entre os 2500 nm e 50 000 nm e, por último, infravermelho longo, para comprimentos de onda compreendidos entre os 50 000 nm e 1 mm. Este tipo de ondas pode ter inúmeras aplicações desde os lasers, LED, telescópios ou ainda para óculos de visão nocturna.

d) Visível

A radiação visível é a zona do espectro que pode ser captado pelo olho humano, situada entre o infravermelho e o ultravioleta, pode ser dividida em cores sendo que a cor vermelha se situa com comprimentos de onda superiores e o violeta com comprimentos de onda inferiores. De notar que a cor não é uma propriedade da luz mas sim uma manifestação electroquímica do sistema sensorial: olhos, nervos, cérebro. Neste intervalo de radiações, os comprimentos de onda variam de 380 nm a 780 nm, enquanto a frequência pode variar entre 384 THz e 769 THz.

e) Ultravioleta

A radiação ultravioleta apresenta valores de comprimento de onda inferiores ao da radiação do visível e superior aos raios x, podendo ser dividido nas três categorias seguintes: ultravioleta próximo, para valores compreendidos entre os 380 nm e 200 nm, ultravioleta distante, para valores de comprimento de onda entre os 200 nm e 10 nm e ainda o ultravioleta extremo, para valores de comprimento de onda compreendidos entre 31 nm e 1 nm. Os raios ultravioletas têm energia suficiente para ionizar os átomos do topo da atmosfera, criando assim a ionosfera. Devido ao seu intenso efeito químico, podem causar cancro da pele, contrariado apenas pela camada de ozono que absorve os feixes letais das radiações ultravioleta. Devido ao facto do seu efeito como bactericida, é normalmente utilizado como septicida em alguns estabelecimentos comerciais.

f) Raios x

Tendo sido descobertos em 1895 pelo alemão William Roentgen, os raios x são ondas electromagnéticas de natureza semelhante à radiação do visível. A geração desta energia electromagnética deve-se à transição de electrões nos átomos ou da desaceleração de partículas carregadas. A região dos raios x vai desde 24 PHz até 50 EHz, com comprimentos de onda extremamente reduzidos, quase sempre inferiores aos diâmetros atómicos. Devido a natureza ondulatória, o raio x está sujeito a reflexão, difracção e refacção, do mesmo modo que a radiação visível, apenas para valores de comprimento de onda muito inferiores. Este tipo de ondas pode ter aplicações na área da saúde como em aeroportos na revista de bagagens.

g) Raios γ

Este tipo de radiação é geralmente produzido por elementos radioactivos devido a processos subatómicos. Sendo a radiação com menor comprimento de onda do espectro electromagnético, é também a radiação com maior poder energético associado. Devido às suas energias tão altas, entre 10 keV e 1 GeV, os raios γ constituem um tipo de radiação ionizante capaz de penetrar na matéria tão profundamente que podem atravessar a terra de um lado a outro. Um único fotão tem energia suficiente para ser detectado, mas o seu comprimento de onda é tão pequeno que se torna extremamente difícil observar o seu comportamento ondulatório. A região espectral dos raios γ vai desde 5 GHz até aproximadamente 10 ZHz e o seu comprimento de onda vai desde 6 pm até aproximadamente 30 fm. Este tipo de radiação pode ser utilizado no tratamento de tumores cancerígenos, uma vez que destrói as células cancerígenas ou ainda no fabrico de bombas atómicas.

3.2 Grandezas energéticas, fotónicas e fotométricas

3.2.1 Geometria e grandeza associada aos feixes luminosos

a) Extensão geométrica

Considerarmos uma superfície elementar, dA_F , de uma fonte F, que ilumina uma superfície receptora, dA_R , a uma distancia D, como apresentado na figura 3.3. Esta superfície receptora é vista da superfície emissora sob o ângulo sólido $d\Omega_F = [dA_R \cos(\theta_R)] / (D^2)$.

Da mesma maneira, a superfície dA_F é vista pela superfície dA_R sob o ângulo sólido $d\Omega_R = [dA_F \cos(\theta_F)] / (D^2)$ e estas duas superfícies definem a extensão geométrica $d^2G = \cos(\theta_F) dA_F d\Omega_F = \cos(\theta_R) dA_R d\Omega_R$, como se pode observar na Figura 3.3.

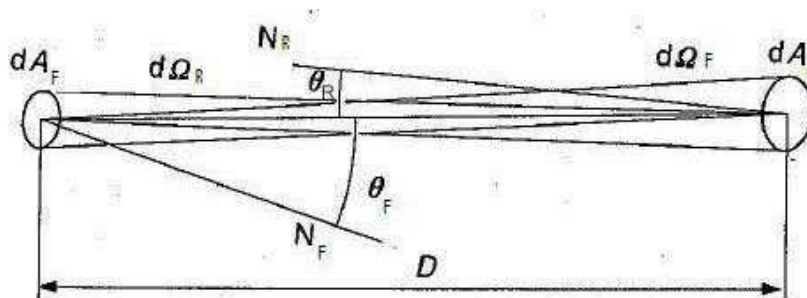


Figura 3.3- Geometria das superfícies elementares, dA_F e dA_R [5]

Após a integração sobre as superfícies totais da fonte e do receptor, obtém-se a extensão geométrica total G cuja unidade é $m^2 \text{ sr}$. [5]

b) Luminância

Se a superfície elementar dA_F e o ângulo sólido elementar $d\Omega_F$ forem suficientemente pequenos, o fluxo elementar $d^2\Phi_F$ emitido pela superfície elementar aparente $dA_F \cos(\theta_F)$ é proporcional a d^2G . O factor de proporcionalidade é designado por luminância da radiação emitida por dA_F dirigida para dA_R : $L = d^2\Phi_F / d^2G$ e representa o fluxo emitido por unidade de área projectada e por unidade de ângulo sólido.

A luminância é uma grandeza importante pelo facto de o olho humano ser sensível ao contraste de luminâncias. Como a intensidade luminosa da fonte é definida pelo quociente $I_v = d^2\Phi_v / d\Omega_F$, a luminância pode também ser definida através de: $L_v = dI_v / [dA_F \cos(\theta_F)]$ [5].

3.2.2 Grandezas energéticas

Retomamos a descrição da luz pela teoria electromagnética segundo a qual a luz é uma sobreposição de ondas quasi-monocromaticas, denominados de modos, cuja repartição em frequência de vibração e em direcções de propagação podem ser definidas pelas equações

3-10 e 3-11, com as mesmas notações que em 3.1, \vec{k} o vector de onda cuja direcção é a de propagação do modo e ϕ a fase da onda.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cdot e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \phi)} \quad \text{Equação 3-10}$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}_0 \cdot e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \phi)} \quad \text{Equação 3-11}$$

Associado à propagação da onda electromagnética, corresponde o transporte do vector de densidade de potência, representado pelo vector de Poynting, $\vec{I} = \frac{1}{\mu_0} \vec{E} \times \vec{H}$

O fluxo deste vector através duma superfície $\vec{\Sigma}$ é dado pela expressão:

$$\Phi_e = \iint_{\Sigma} \frac{1}{2\mu_0} \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}) \cdot d\vec{S}$$

Equação 3-12

é a grandeza fluxo energético, de unidade watt, símbolo W.

O valor médio no tempo da grandeza o vector de Poynting, $\langle \vec{H} \rangle_t$, é a grandeza densidade de potência, ou densidade de fluxo energético, de unidade W m^{-2} , dada pela equação 3-12:

$$\langle \vec{H} \rangle_t = \frac{|\vec{E}_0|^2}{2Z}$$

Equação 3-13

em que Z , é a impedância característica do meio e é dada por $Z = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_0}}$, μ_r é a

permeabilidade do meio, ϵ_0 permitividade do meio e $Z_0 = (\mu_0/\epsilon_0)^{1/2} = 376,730 \, \Omega$ é a impedância do vazio.

A radiância, L_e , é o fluxo emitido por unidade de área projectada e por unidade de ângulo sólido. Se $\partial^2 \phi_e$, representar o fluxo emitido no interior de um ângulo sólido $\partial\Omega$ por um elemento da fonte da área projectada ∂A_{proj} , com símbolo de unidade $\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$, tem por expressão:

$$L_e = \frac{\partial^2 \phi_e}{\partial A_{proj} \partial \Omega}$$

Equação 3-14

A intensidade energética, I_e , corresponde ao fluxo por unidade de ângulo sólido emitido por uma fonte numa dada direcção, representado pela equação 3-15, tendo como símbolo de unidade W sr^{-1} .

$$I_e = \frac{\partial \phi_e}{\partial \Omega}$$

Equação 3-15

3.2.3 Grandezas fotónicas

A luz pode também ser descrita ao meio de partículas elementares, os fotões, de energia individual, u , deduzida da frequência, ν , por:

$$u = h \times \nu$$

Equação 3-16

Em que $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ é a constante de Planck.

A electrodinâmica quântica ou mecânica quântica dos campos faz a ligação conceptual entre as descrições ondulatórias e corpusculares da luz ao meio de operadores da mecânica quântica, mas está fora do âmbito deste trabalho.

No entanto podemos associar ao fluxo energético, ϕ_e , de fotões de energia u , ou o fluxo fotónico, ϕ_n , de n fotões por unidade de tempo, através da equação 3-17 [5].

$$\phi_n = \frac{\phi_e}{u}$$

Equação 3-17

A radiância fotónica, L_n , é o fluxo fotónico emitido por unidade de área projectada e por unidade de ângulo sólido, de símbolo de unidade $\text{s}^{-1} \text{sr}^{-1} \text{m}^{-2}$ e é dada por:

$$L_n = \frac{\partial^2 \phi_n}{\partial A_{proj} \partial \Omega}$$

Equação 3-18

A intensidade fotónica, I_n , corresponde ao fluxo fotónico por unidade de ângulo sólido emitido por uma fonte numa dada direcção, de símbolo de unidade $\text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$, é dado por:

$$I_n = \frac{\partial \phi_n}{\partial \Omega}$$

Equação 3-19

3.2.4 Grandezas fotométricas

Uma outra forma de descrever a luz é considerando a recepção as radiações luminosas ponderadas pela sensibilidade cromática do olho humano. Assim, para valores de luminância superiores a 3 cd/m², em que a recepção da radiação luminosa pelo olho humano é efectuada principalmente por fotoreceptores em forma de cone, essa sensibilidade segue a função $K_m V(\lambda)$, estabelecida em 1924 pela CIE. Para valores de luminância inferiores a 1 mcd/m², a sensibilidade cromática do olho humano é representada pela função $K'_m V'(\lambda)$, em que os fotoreceptores do olho humano são batonetes.

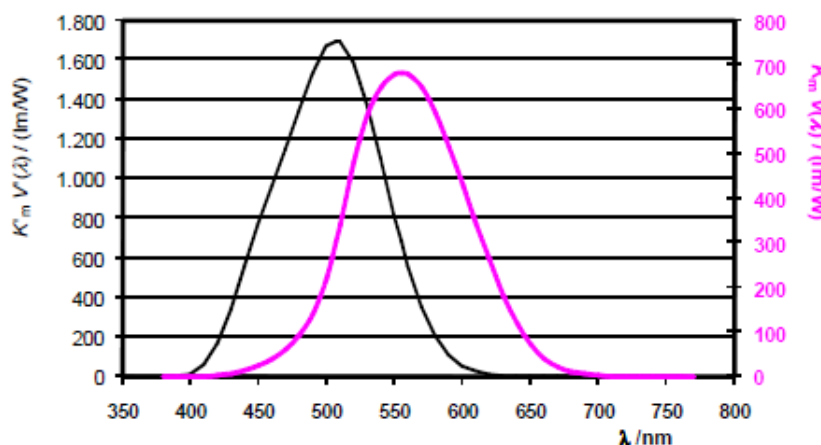


Figura 3.4-Curvas de sensibilidade cromáticas olho humano [5]

Os máximos correspondentes aos comprimentos de onda, $\lambda = 555$ nm e $\lambda' = 510$ nm, são iguais a $K_m = 683$ lm/W e $K'_m = 1703$ lm/W, foram escolhidos com a actual definição de candela. Uma das unidades de base do Sistema Internacional de unidades de medida (SI) é a candela, a unidade de intensidade luminosa. A definição da candela é a intensidade luminosa, numa dada direcção, de uma fonte que emite uma radiação monocromática de frequência 540×10^{12} Hz e cuja intensidade energética nessa direcção é 1/683 watt por esterradiano. Encontra-se portanto o valor do comprimento de onda, $\lambda = 555$ nm, i.e., um valor de frequência de $f = 540$ THz, correspondendo ao máximo da função de sensibilidade do olho humano, $V(\lambda)$. Comparativamente à intensidade de uma onda electromagnética, esta noção de intensidade introduz explicitamente a geometria da propagação da radiação. Nesta definição encontra-se também o factor de conversão entre unidades energéticas e luminosas, o inverso da eficácia luminosa $K_m^{-1} = 1/683$ W lm⁻¹. Assim, para uma radiação quasi-monocromática de fluxo energético, ϕ_e , para cada comprimento de onda, λ , o fluxo luminoso é dado pela equação 3-20 em lumens fotópicos e pela equação 3-21 em lumens escotópicos.

$$\phi_v = K_m V(\lambda) \phi_e(\lambda) \quad \text{Equação 3-20}$$

$$\phi_v = K'_m V'(\lambda) \phi_e(\lambda) \quad \text{Equação 3-21}$$

Para radiações policromáticas, na hipótese que o olho humano verifica a aditividade espectral das estimulações visuais elementares, o fluxo luminoso elementar correspondendo ao fluxo energético elementar, $d\phi_e$, no intervalo espectral $[\lambda; \lambda + d\lambda]$, é dado pelas equações 3-22 e 3-23, para a visão fotónica e escotópica respectivamente [5].

$$d\phi_v = K_m V(\lambda) d\phi_e(\lambda) \quad \text{Equação 3-22}$$

$$d\phi_v = K'_m V'(\lambda) d\phi_e(\lambda) \quad \text{Equação 3-23}$$

A luminância, L_v , sendo o fluxo emitido por unidade de área projectada e por unidade de ângulo sólido, de símbolo de unidade cd m^{-2} , é dada por:

$$L_v = \frac{\partial^2 \phi_v}{\partial A_{\text{proj}} \partial \Omega} \quad \text{Equação 3-24}$$

A intensidade luminosa, I_v , corresponde ao fluxo por unidade de ângulo sólido emitido por uma fonte numa dada direcção. Expresso em cd , é dado por:

$$I_v = \frac{\partial \phi_v}{\partial \Omega} \quad \text{Equação 3-25}$$

3.2.5 Correspondência entre as diferentes grandezas

Resume-se, sob a forma de tabelas, as grandezas associadas à radiação electromagnética, i.e. energéticas, fotónicas e fotométricas, apresentadas nos pontos 3.2.3, 3.2.4 e 3.2.5.

Tabela 3-2- Grandezas e unidades energéticas

Grandezas Energéticas			
Nome	Símbolo	Unidade	Símbolo da unidade
Fluxo energético	ϕ_e	watt	W
Intensidade energética	I_e	watt por esterradiano	W sr^{-1}
Radiância	L_e	watt por esterradiano por metro quadrado	$\text{W m}^{-2} \text{sr}^{-1}$

Tabela 3-3- Grandezas e unidades fotométricas

Grandezas Fotométricas			
Nome	Símbolo	Unidade	Símbolo da unidade
Fluxo luminoso	ϕ_v	lúmen	lm
Intensidade luminosa	I_v	candela	cd
Luminância luminosa	L_v	candela por metro quadrado	cd m^{-2}

Tabela 3-4-Grandezas e unidades fotónicas

Grandezas Fotónicas			
Nome	Símbolo	Unidade	Símbolo da unidade
Fluxo fotónico	ϕ_n	esterradiano menos 1	s^{-1}
Intensidade fotónica	I_n	esterradiano menos 1 por segundo	$\text{s}^{-1} \text{sr}^{-1}$
Radiância fotónica	L_n	esterradiano menos 1 por segundo por metro quadrado	$\text{s}^{-1} \text{sr}^{-1} \text{m}^{-2}$

3.3 Espectrofotometria

3.3.1 Medições consideradas

A *espectrofotometria* é uma medição possível do resultado da interacção da radiação luminosa com a matéria em função do comprimento de onda da radiação emitida, tem como objectivo analisar qualitativamente ou quantitativamente a amostra irradiada. Para caracterizar muitas das propriedades da radiação electromagnética é usual utilizar um modelo ondulatório e caracterizar as ondas através da frequência, comprimento de onda e amplitude, como apresentado na secção 3.1. No entanto, este modelo tem limitações quando queremos explicar fenómenos associados a absorção e emissão da energia radiante, sendo necessário considerar a teoria corpuscular, em que se admite a presença de fótons com uma energia proporcional à frequência. Na análise qualitativa e quantitativa é efectuada a comparação do fluxo luminoso resultante da interacção com a amostra e o fluxo luminoso incidente.

Para conseguir medir o fluxo de radiação em cada comprimento de onda do espectro, utilizam-se instrumentos denominados espectrofotómetros. Nestes, compara-se o feixe de radiação após a interacção com a matéria em análise com o feixe de radiação incidente, por meio do cálculo das razões correspondentes.

Assim, para a configuração de transmissão, calcula-se o factor de transmissão, T_a , pela razão entre o fluxo energético transmitido, Φ_t , e o fluxo energético incidente, Φ_i : $T_a = \Phi_t / \Phi_i$. Para a configuração de reflexão, calcula-se o factor de reflexão, ρ_a , pela razão $\rho_a = \Phi_r / \Phi_i$, em que Φ_r é o fluxo reflectido sobre a superfície da amostra.

De facto, a interacção entre feixe incidente e amostra pode ser descrito de maneira mais pormenorizada, consoante a característica da amostra responsável pelo tipo de grandeza a medir, seja em transmissão ou em reflexão, como mostra a figura 3.5.

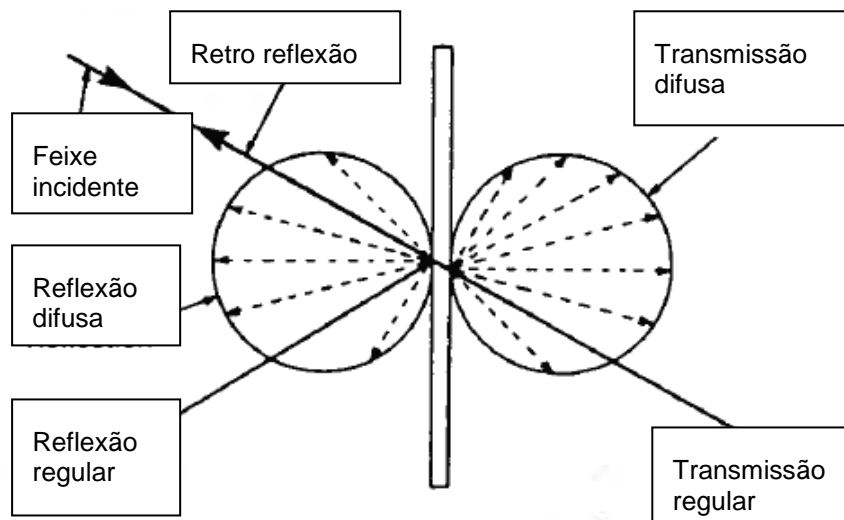


Figura 3.5- Idealização do fenómeno reflexão e transmissão [6]

Nesta figura, podemos ver que a grandeza de interesse pode ser designada por “regular” quando os fenómenos à origem da difusão não são suficientes na amostra, para o efeito.

Na tabela 3-5 apresenta-se os vários fenómenos aqui descritos assim como as origens associadas principalmente à escala da superfície da amostra e as consequências sobre a configuração geométrica a adoptar para as medições. A última coluna refere as características de aparência da amostra.

Tabela 3-5- Diferenças entre reflexão e transmissão.

Medição	Distribuição geométrica do feixe	Elementos estruturais responsáveis	Características, aparência
Reflexão regular	Reflexão apenas na direcção do espelho do feixe incidente	Suavidade da superfície da amostra	Brilhantes
Reflexão difusa	Distribuído em todas as direcções	Rugosidade da superfície da amostra	Claras
Transmissão regular	Transmissão apenas na continuação da direcção do feixe incidente	Suavidade da superfície da amostra, superfícies paralelas	Claros ou transparentes
Transmissão difusa	Distribuído em todas as direcções	Rugosidade da superfície da amostra	Translúcidos, turvos

Neste trabalho, considera-se amostras para medição de factores de transmissão e de reflexão, com as características da Tabela 3-5.

Uma vez identificadas as condições para medição das grandezas de interesse, vamos apresentar brevemente as calibrações nas grandezas apresentadas em espectrofotometria. Como esta técnica de análise consiste em associar uma grandeza radiométrica ou, mais exactamente, a razão de tais grandezas, em função da característica espectral da radiação incidente, temos de considerar a calibração do instrumento de medição em comprimento de onda e nesta razão de grandezas radiométricas, também ela uma grandeza radiométrica. Apresentamos portanto, no resto deste capítulo, a calibração nestes dois tipos de grandeza. A calibração em comprimento de onda consistirá antes em verificar a fiabilidade do posicionamento do instrumento de medição porque as amostras em análise neste trabalho apresentam valores de grandeza radiométrica constantes num intervalo espectral de umas centenas de nm. Respeitantes à calibração em grandeza radiométrica, apresentaremos a metodologia utilizada neste trabalho.

3.3.2 Calibração em comprimento de onda

É essencial que o posicionamento em comprimento de onda do espectrofotómetro seja o melhor possível. A fim de calibração o instrumento de medição nesta grandeza, são utilizados materiais de referência com valores certificados de comprimentos de onda facilmente identificados no espectro obtido com o espectrofotómetro. A comparação dos valores indicados pelo instrumento de medição com os valores certificados, ou valores de referência, permite assim uma estimativa da justeza da leitura do espectrofotómetro para esta grandeza.

O material de referência o mais utilizado, que consideramos neste estudo, consiste em óxido de hólmio por, além de ser estável, ter transições entre os níveis energéticos atómicos bem conhecidos. Este material de referência é disponível na forma de solução aquosa diluído, para célula de análise ou em amostra de vidro encaixado dentro de um suporte com dimensões adequadas para análise com espectrofotómetro usual.

Por exemplo, o Laboratório de Espectrofotometria do Instituto Nacional de Metrologia do Reino Unido, o NPL, vende soluções de óxido de hólmio cujos valores certificados dos máximos de absorção e as incertezas associadas. A Tabela 3-6 resume os valores apresentados pela

certificação do material de referência utilizado, ocorrida em Fevereiro de 2009. Trata-se de uma amostra de óxido de hólmio em matriz de vidro, por ser de conservação fácil e não necessitar de preparação, em ácido perclórico, como as soluções de óxido de hólmio utilizadas como material de referência.

Tabela 3-6- Valores certificados de comprimentos de onda das transições principais de material de referência com óxido do hólmio produzido e certificado pelo NPL

λ / nm Certificado para máximo de absorção	$U(\lambda)$ / nm Incerteza expandida, $k=2$
253,62	0,16
254,98	0,16
354,00	0,16
481,46	0,16
588,62	0,16
748,45	0,16

A utilização deste material de referência em análise pelo espectrofotómetro do Laboratório permite ter uma estimativa quantitativa do grau de exactidão do seu posicionamento em comprimento de onda.

Para cada banda característica do espectro de absorção da amostra de referência em óxido de hólmio, 5 leituras foram efectuadas que foram utilizadas para a estimativa da dispersão das medições.

Na Tabela 3-7, são resumidos os valores obtidos das transições observadas com a amostra de referência em óxido de hólmio, com as incertezas expandidas associadas para comparar com os valores da Tabela 3-6.

Tabela 3-7- Valores observados para a amostra de referência de óxido de hólmio

λ / nm Certificado para máximo de absorção	$U(\lambda)$ / nm Incerteza expandida, $k=2$
253,69	0,02
255,06	0,02
354,08	0,02
481,58	0,02
588,66	0,02
748,56	0,03

Uma comparação entre os valores das tabelas 3-6 e 3-7 é pela representação gráfica permitindo deduzir a correspondência entre estes valores, como mostrado a figura 3.8.

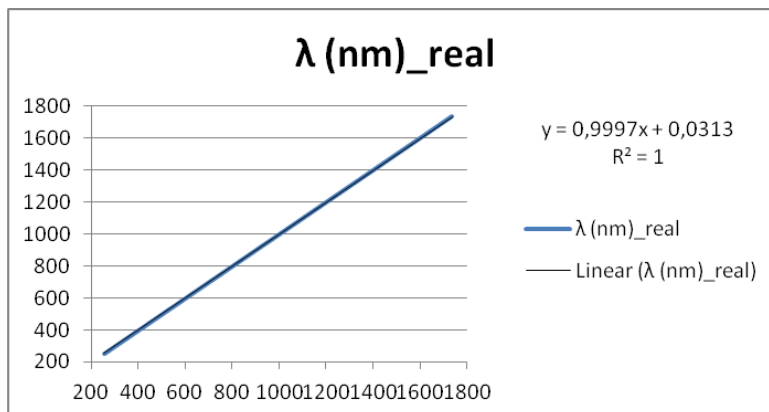


Figura 3.6- Comprimentos de onda observados em função dos comprimentos de onda de referência para a amostra de referência de óxido de hólmio em matriz de vidro.

Desta figura, podemos concluir que a diferença observada entre os valores lidos e os valores de referência está dentro do intervalo $[0,1; 0,2]$ nm. Ora, isso corresponde à ordem de grandeza das incertezas expandidas das medições realizadas no Laboratório do IPQ e no Laboratório do NPL. São portanto resultados aceitáveis.

Os resultados obtidos no IPQ são quanto mais aceitáveis que as calibrações em grandezas radiométricas ocorrem para intervalos de comprimentos de onda de largura da ordem das centenas de nm.

3.3.3 Calibração em grandezas radiométricas

a) Factor de Transmissão regular

Esta grandeza foi definida no ponto 3.3.1, tal que a superfície da amostra irradiada seja perpendicular à direcção do feixe incidente. A fim de ter uma estimativa da sua dispersão das leituras efectuadas, T_a^* , são repetidas no mínimo três vezes.

Para ter em conta o nível radiométrico do fundo (reflexões do ambiente..), é efectuada a leitura sem irradiar o detector, obtendo-se T_0 . Esta leitura é subtraída às leituras do factor de transmissão da amostra. Na prática, esta leitura é efectuada com a presença de uma amostra opaca na superfície da amostra. O efeito da não linearidade dos detectores, mesmo supostamente pequena para espectrofotómetros como o utilizado neste trabalho, é tida em conta na leitura do factor de transmissão na ausência da amostra, T_r , no início, $T_{r,i}$, e no fim, $T_{r,f}$, da série de medições, e considerando o valor médio $T_r = (T_{r,i} + T_{r,f})/2$. O factor de transmissão, $T_a(\lambda)$, em percentagem, é então dado por:

$$T_a(\lambda) = 100 \times \frac{T_a^*(\lambda) - T_0(\lambda)}{T_r(\lambda) - T_0(\lambda)} \quad \text{Equação 3-26}$$

Ao meio do programa de aquisição de dados associado ao espectrofotómetro, é possível ser executada uma série de leituras, cada uma repetidas tantas vezes como desejadas, para obtenção do factor de transmissão resultante T_a . Neste trabalho, as leituras foram repetidas no mínimo três vezes e efectua-se a série de leituras nesta ordem: $T_{0,1}(\lambda)$, $T_{r,1}(\lambda)$, $T_a^*(\lambda)$, $T_{r,2}(\lambda)$ e $T_{0,2}(\lambda)$.

Após o fecho da porta do compartimento amostra preparado para uma dada etapa da série de leituras, espera-se sempre um minuto antes do início das leituras pelo espectrofotómetro, para garantir em mesmo ambiente neste compartimento amostra. Antes da colocação no porta-amostra, a amostra é submetida a um jacto de N_2 para limpeza da mesma.

Este procedimento é igual para todos os tipos de amostras analisadas com o espectrofotómetro deste trabalho, sendo que o estado da superfície da amostra irradiada irá definir se o factor de transmissão será regular ou difuso, como apresentado na figura 3.5 e a tabela 3.5

Por outro lado, das repetições das leituras podemos obter valores médios a partir da expressão de T_a (T_a^* ; T_0 ; T_r). Dos desvios-padrão das leituras de cada grandeza podemos deduzir a uma estimativa estatística da dispersão das respectivas grandezas.

b) Factor de Reflexão regular

De acordo com o ponto 3.3.1, o factor de reflexão, ρ , é definido como a razão entre o fluxo energético reflectido sobre uma amostra em posição especular e o fluxo energético incidente sobre a superfície da amostra. Uma estimativa da dispersão das medições é obtida pela no mínimo por três vezes em cada comprimento de onda de interesse.

As considerações sobre o efeito do nível do fundo assim como sobre a não linearidade dos detectores do espectrofotómetro são tido em conta da mesma maneira do que para a medição dos factores de transmissão. Assim, os efeitos da luz parasita do fundo são assimilados pela medição do factor de reflexão substituindo a amostra por uma amostra totalmente absorvente da radiação. O valor lido do factor de reflexão do feixe com o porta – amostra ocupado pela amostra totalmente absorvente da radiação, $Z(\lambda) \approx 0,00 \%$, é então subtraído ao valor de $\rho(\lambda)$. Na prática, estas leituras são efectuadas colocando uma caixa negra com um orifício virado para o feixe incidente de modo a armadilhá-lo. De mesmo, os efeitos de não linearidade dos detectores são diminuídos pela divisão do factor de reflexão medido pelo valor lido do factores de reflexão, quando colocado uma amostra certificado de mesmo material do que o do revestimento interno da esfera de integração, cujo valor do factor de reflexão é conhecido pelo certificado respectivo, $S(\lambda)$. A leitura do factor de reflexão na presença da amostra de material idêntico ao do revestimento interno da esfera $C(\lambda) \sim 100,00 \%$ é, de facto, a média dos $C_r(\lambda)$ medidos antes e depois da medição de $S(\lambda)$. Por meio do programa de aquisição de dados associado ao espectrofotómetro, é possível serem efectuadas leituras de factor de reflexão regular, cada uma repetidas tantas vezes como desejadas para a obtenção de factor de reflexão regular, $\rho(\lambda)$ descrito por:

$$\rho(\lambda) = \rho'(\lambda) \times \frac{S(\lambda) - Z(\lambda)}{C(\lambda) - Z(\lambda)} \quad \text{Equação 3-27}$$

Antes da colocação da amostra na zona do compartimento amostra, estas estão submetidas a uma limpeza por um jacto de N_2 e após a sua introdução e fecho do compartimento é necessário esperar um minuto de forma a garantir o mesmo ambiente. Este procedimento é igual para todos os tipos de amostras analisadas com o espectrofotómetro neste trabalho, sendo que, para amostras em que o estado da superfície é completamente liso, vamos ter factor de reflexão regular, enquanto para amostras com um estado superficial rugoso, o factor de reflexão apresenta-se como difuso.

Nestas medições, dependendo se a amostra a analisar é brilhante ou mate, os valores de $\rho'(\lambda)$ certificados tomados como referência são também brilhantes ou mates respectivamente. Para amostras brilhantes, deve-se utilizar uma amostra também brilhante como referência, enquanto para amostras mates deve-se utilizar como referência, uma amostra mate. Os valores $\rho'(\lambda)$ certificados são dados pelo NPL e utilizados no cálculo de factor de reflexão, $\rho(\lambda)$.

Assim, das repetições das leituras podemos, obter valores médios e desvios-padrão a partir da expressão de $\rho(\lambda)$, através do mesmo procedimento que para a medição do factor de transmissão regular, apresentado nas equações 3-35 a 3-40.

c) Generalização dos factores de transmissão e reflexão regular

A partir da relação da mensuranda, seja para o factor de transmissão regular ou para o factor de reflexão regular, podemos generalizar esta relação definindo uma mensuranda radiométrica de símbolo $y(\lambda)$, descrito por:

$$y = y_{ref} \times \frac{y^* - y_0}{y_{100} - y_0} \quad \text{Equação 3-28}$$

Em que os significados são resumidos na tabela 3-11, segundo a configuração do dispositivo experimental, i.e. segundo a mensuranda ser o factor de transmissão regular ou o factor de reflexão regular.

Tabela 3-8- Expressões dos símbolos na equação 3-42 em função da configuração do dispositivo de medição: transmissão regular ou reflexão regular

Símbolo	Transmissão regular	Reflexão regular
y_{ref}	100 %	$\rho'(\lambda)$
y_0	$T_0(\lambda)$	$Z(\lambda)$
y^*	$T_a^*(\lambda)$	$S(\lambda)$
y_{100}	$T_r(\lambda)$	$C(\lambda)$

d) Incertezas dos factores de transmissão regular e dos factores de reflexão regular

É efectuada uma estimativa da incerteza-padrão seguindo a metodologia do GUM [7] cujos princípios apresentamos a seguir.

d1) Lei de Propagação das Incertezas

No caso de grandezas de entrada, x_i , não correlacionadas entre si, permitirem determinar uma grandeza de saída, y , i.e. a grandeza de interesse, ao meio dum modelo matemático de medição $y(x_1, x_2, \dots, x_k)$, o GUM apresenta a Lei de Propagação das Incertezas para obter uma estimativa da incerteza da grandeza de saída, $u(y)$, a partir das incertezas das grandezas de entrada $u(x_i)$, ao meio de [7]:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^N u_i^2(y) \quad \text{Equação 3-29}$$

Logo, a contribuição para a incerteza-padrão $u_i(y)$ associada à estimativa de saída y é dada pela incerteza-padrão associada à estimativa de entrada x_i multiplicada pelo coeficiente de sensibilidade[28], como mostra a equação:[7]

$$u_i(y) = c_i u(x_i) \quad \text{Equação 3-30}$$

Nesta equação, c_i é o coeficiente de sensibilidade que descreve como a grandeza estimada de saída y é influenciada pelas variações de cada uma das estimativas das grandezas de entrada x_i , isto é a derivada da função modelo y em relação à grandeza de entrada X_i , avaliada nas estimativas x_i desta grandeza. Para cada parâmetro, a derivada parcial do modelo matemático avalia a mudança na estimativa de saída y , devido à mudança na estimativa de entrada x_i [7].

$$c_i(y(x_i)) = \frac{\partial y}{\partial x_i} X_1 = x_1 \dots X_n = x_n \quad \text{Equação 3-31}$$

As expressões dos coeficientes de sensibilidade para a equação modelo de medição 3-28 são:

$$C_{y_{\text{ref}}} = \frac{y}{y_{\text{ref}}}, C_{y^*} = \frac{y}{y^* - y_0}, C_{y_{100}} = \frac{-y}{y_{100} - y_0}$$

e

$$u(y) = \frac{y_{\text{ref}}}{y_{100} - y_0} \sqrt{u^2(y) + \left(\frac{y^* - y_0}{y_{\text{ref}}}\right)^2 u^2(y_{\text{ref}}) + \left(\frac{y}{y_{\text{ref}}}\right)^2 u^2(y_{100}) + \left(1 - \frac{y}{y_{\text{ref}}}\right)^2 u^2(y_0)} \quad \text{Equação 3-32}$$

com os valores dos símbolos como apresentados na tabela 3.11 e, no caso da transmissão regular, $u(y_{\text{ref}}) = 0$.

Apresentamos a seguir os métodos de avaliação das incertezas-padrão propostos pelo GUM.

d2) Métodos de avaliação das incertezas-padrão

O GUM propõe dois métodos complementares de avaliação de incerteza-padrão. Um método de tipo estatístico, ou método de tipo A, de componente u_A , e um método utilizando todos os meios não estatísticos, ou método de tipo B, de componente u_B .

A incerteza-padrão resultante é a raiz quadrada da soma quadrática destas duas componentes:

$$u(y) = \sqrt{u_A(y)^2 + u_B(y)^2} \quad \text{Equação 3-33}$$

O método de tipo A consiste na determinação da incerteza-padrão de reprodutibilidade, pelas medições serem efectuadas em condições de reprodutibilidade. Mas, primeiro, efectua-se medições em condições de repetibilidade que, de acordo com o VIM [9], permite a avaliação da incerteza-padrão a partir de uma série de observações da grandeza a medir incluindo o mesmo procedimento de medição, o mesmo operador, as mesmas condições operativas e medições repetidas no mesmo objecto num curto intervalo de tempo. Esta componente de incerteza é calculada com a relação seguinte:

$$u(x_i) = s(\bar{q}) \quad \text{Equação 3-34}$$

em que:

$$s(\bar{q}) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2} / \sqrt{n} \quad \text{Equação 3-35}$$

e:

$$\bar{q} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n q_j \quad \text{Equação 3-36}$$

Reconhecemos a grandeza $s(\bar{q})$, o desvio-padrão da média e n o número de observações, q_j . Quando as n leituras são efectuadas p vezes num mesmo ciclo, ou dia, o desvio-padrão associado é então igual a

$$\sqrt{\sum s_i^2(\bar{q}) / p} \quad \text{Equação 3-37}$$

Trata-se do desvio-padrão de repetibilidade, u_{repet} .

Ao repetir as séries de leituras num outro dia, as condições de medição tornam condições de reprodutibilidade. Nestas condições, a incerteza correspondente, u_{repro} , é calculada segundo:

$$u_{\text{repro}} = \sqrt{S_{\bar{x}}^2 + \frac{n-1}{n} u_{\text{repet}}^2} \quad \text{Equação 3-38}$$

Onde:

$$S_{\bar{x}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{d^2}{n-1}} \quad \text{Equação 3-39}$$

$$d = \bar{x} - \bar{\bar{x}} \quad \text{Equação 3-40}$$

$$\bar{\bar{x}} = \sum_{i=1}^n \frac{\bar{x}}{n} \quad \text{Equação 3-40}$$

Nas equações descritas anteriormente, depreende-se por $S_{\bar{x}}$, como sendo o desvio dos valores médios observados, de desvio d . O cálculo do desvio efectua-se através da subtracção da media individual de cada valor observado, \bar{x} , pela média das médias observadas, $\bar{\bar{x}}$. De facto, o primeiro termo da equação 3-38 é a média aritmética das variâncias das médias de cada dia, dada pela equação 3-36. O segundo termo da equação 3-38 é, por sua vez, a média aritmética dos quadrados das incertezas-padrão de repetibilidade, dadas pela equação 3-37.

Em conclusão, a estimativa da componente de incerteza-padrão u_A é obtida pela raiz quadrada da variância de reprodutibilidade, i.e. o desvio-padrão da reprodutibilidade, u_{repro} .

O método de avaliação de tipo B é utilizado segundo a informação disponível para a grandeza. Assim, quando é fornecida como única informação uma resolução instrumental, a , no caso dum instrumento de medição digital por exemplo, ou uma “exactidão” (embora, o Vocabulário Internacional de Metrologia, ou “VIM”, não considera a exactidão como uma grandeza, mas trata-se duma informação fornecida por fabricante de instrumento de medição), $\pm a/2$, a distribuição de probabilidade é rectangular e a incerteza-padrão associada é dada por $a/\sqrt{12}$. Quando é fornecido o valor de incerteza expandida dum certificado, U , para um nível de confiança de 95 %, de acordo com o GUM, isso corresponde a uma distribuição normal, ou gaussiana, de factor de expansão é $k = 2$, de onde deduz-se a incerteza-padrão por: $u = U/k = U/2$.

Assim, para a medição de comprimento de onda, as especificações do fabricante do espectrofotómetro são uma resolução de 0,05 nm, uma “exactidão” de $\pm 0,08$ nm e um desvio-padrão de reprodutibilidade de 0,005 nm, o que dá como resultante da estimativa de incerteza obtida por método de tipo B:

$$u_B = \sqrt{u_{\text{res}}^2 + u_{\text{exact.}}^2 + u_{\text{reprod.}}^2} \quad \text{Equação 3-41}$$

Para a medição das grandezas radiométricas, temos de ter em conta, portanto, a influência do comprimento de onda ao meio da componente $u_\lambda(y)$. Para o efeito, qualquer comprimento de onda λ , no intervalo $[\lambda_1, \lambda_2]$, correspondendo ao intervalo de grandezas fotométricas $[y_1, y_2]$, a componente de incerteza-padrão associada ao comprimento de onda pode ser deduzida da incerteza-padrão da leitura do comprimento de onda pela relação:

$$u_\lambda(y) = \frac{y_2 - y_1}{\lambda_2 - \lambda_1} u(\lambda) \quad \text{Equação 3-42}$$

em que:

$$u(\lambda) = \sqrt{\{u_A(\lambda)^2 + u_B(\lambda)^2\}} \quad \text{Equação 3-43}$$

Se a componente de tipo A da incerteza-padrão $u(\lambda)$ é dada pela relação 3-37 e as que dependem dela, a componente de tipo B é deduzida das especificações do espectrofotómetro, determinadas pelo fabricante, e que a Tabela 3-9 resume a seguir.

Tabela 3-9- Componente de tipo B da incerteza-padrão devida a λ

	Origem / unidade		Distribuição	u / nm
	Resolução / nm:	0,05	Rectangular	0,01
	Exactidão / nm	0,1	Rectangular	0,06
	Reprodutibilidade / nm:	0,014	Gaussiana	0,01
Incerteza resultante ($u(\lambda)$ / nm):				0,06

As especificações do espectrofotómetro dadas pelo fabricante são determinados “valores de exactidão” fotométrica, da grandeza absorvência, resumidas na Tabela seguinte.

Tabela 3-10- Componente de tipo B da incerteza-padrão devida à exactidão fotométrica

A	Exactidão	Distribuição	$u(A)$	y_a / %	$u(y_a)$ / %
1	0,0006	Rectangular	0,0004	10,00	0,01
0,75	0,0006	Rectangular	0,0004	17,78	0,01
0,5	0,0003	Rectangular	0,0002	31,62	0,01

Considerando as distribuições rectangulares para a grandeza y_a , temos :

$y_a / \%$	$u(y_a) / \%$
$< 17,78$	0,008
$< 31,62$	0,014
$31,62 <$	0,013

Também, as especificações do fabricante do espectrofotómetro fornecem dados “valores de exactidão” da absorvência devidos à não linearidade dos detectores, expressos em dadas absorvências, resumidas na Tabela seguinte.

Tabela 3-9 Componente de incerteza-padrão devida à não linearidade dos detectores

A	Exactidão	Distribuição	$u(A)$	$y_a / \%$	$u(y_a) / \%$
3	0,006	Rectangular	0,0035	0,1000	0,0008
2,5	0,006	Rectangular	0,0035	0,3162	0,0025
2	0,002	Rectangular	0,0012	1,0000	0,0027
1,5	0,002	Rectangular	0,0012	3,1623	0,0084
1	0,001	Rectangular	0,0006	10,0000	0,0133

Considerando as distribuições rectangulares para a grandeza y_a , temos :

$y_a / \%$	$u(y_a) / \%$
$< 0,32$	0,001
$< 3,16$	0,003
< 10	0,008
$10 <$	0,013

Da definição da absorvência A a partir do factor de transmissão ou do factor de reflexão, y_a : $A = 2 - \log_{10}(y_a)$, deduz-se a incerteza-padrão associada, $u(y_a)$, das especificações do instrumento de medição expressas em incerteza-padrão de absorvência, $u(A)$, por:

$$u(y_a) = y_a \ln(10) u(A) \quad \text{Equação 3-44}$$

Também, o fabricante do espectrofotómetro fornece desvios-padrão da grandeza radiométrica y devido à luz parasita de 0,0001 % em 370 nm e 0,000 07 % em 895 nm. Devido aos valores de comprimentos de onda envolvidos neste trabalho, pode ser apresentada a relação seguinte para a incerteza-padrão, assumida igual ao desvio-padrão, para λ em nm:

$$u(y_a) = 0,0001 + (0,000 07 - 0,0001) (\lambda - 370) / (895 - 370) \quad \text{Equação 3-45}$$

Adicionando as várias componentes da incerteza-padrão $u(y)$, temos então a resultante:

$$u_B = \sqrt{u_{\lambda}^2 + u_{\text{ex.fot.}}^2 + u_{\text{nl.in.fot.}}^2 + u_{\text{luz paras.}}^2} \quad \text{Equação 3-46}$$

d3) Incerteza expandida

A fim de o resultado de medição incluir todos os valores possíveis com um determinado nível de confiança, ou probabilidade de expansão segundo o VIM, multiplica-se a incerteza-padrão, $u(y)$, por um factor de expansão, k , característica deste nível de confiança. Obtém-se assim o resultado de medição sob a forma:

$$\bar{y} \pm U(\bar{y}) \quad \text{Equação 3-47}$$

em que: $U(y) = k u(y)$. Assim, $k = 2$ corresponde a uma probabilidade de expansão de 95 %, que é o valor utilizado nos laboratórios acreditados e que adoptamos neste trabalho.

e) Modelação do erro das grandezas radiométricas

O erro de medição é definido por: $e = y_{\text{obs}} - y_{\text{ref}}$.

Devido às ordens de grandeza dos valores de erros observados, é possível aplicar um modelo linear entre o erro de medição e o valor observado, ao qual aplicamos a metodologia do GUM:

$$e(y_{\text{obs}}) = a_0 + a_1 y_{\text{obs}} \quad \text{Equação 3-48}$$

Os coeficientes a_i são deduzidos da aplicação duma regressão linear aos valores observados, quando utiliza-se materiais de referência. São expressões conhecidas [9]:

$$a_0 = e_{\bullet} - a_1 Y_{\bullet, \text{obs}} \quad \text{Equação 3-50}$$

e:

$$a_1 = \frac{\text{cov}(Y_{\text{obs}}, e)}{v(Y_{\text{obs}})} \quad \text{Equação 3-51}$$

Nestas expressões, e_{\bullet} e $Y_{\bullet, \text{obs}}$ são os valores médios das grandezas correspondentes, enquanto $\text{cov}(Y_{\text{obs}}, e)$ e $v(Y_{\text{obs}})$ são as covariâncias e variâncias das grandezas referidas.

A partir das medições das grandezas radiométricas observadas y_{obs} , o modelo da medição, a equação 3-47, permite deduzir os valores corrigidos y_{ref} , pelo intermédio do erro, e . A aplicação da metodologia do GUM ao modelo de medição fornece uma estimativa da incerteza-padrão resultante por meio da lei de propagação das incertezas:

$$[u(e_i)]^2 = \left\{ a_1^2 [u(y_{\text{obs}i})]^2 + \left[\frac{1}{p} + \frac{(y_{\text{obs}i} - Y_{\text{obs}\bullet})^2}{Q_{yy}} \right] S_R^2 \right\} \quad \text{Equação 3-49}$$

Nesta expressão, p é o número de pontos utilizados para o estabelecimento dos coeficientes a_i ,

$$S_R^2 = \frac{\sum_{i=1, p} (e_{i\bullet} - a_0 - a_1 y_{\text{obs}i})^2}{p - 2} \quad \text{Equação 3-53}$$

e

$$Q_{yy} = \sum (y_{\text{obs}i} - Y_{\text{obs}\bullet})^2 \quad \text{Equação 3-54}$$

$u(y_{\text{obs}i})$ é dada pela equação 3-33, correspondendo à incerteza-padrão da grandeza radiométrica medida y_{obs} , em que as componentes de incerteza-padrão têm estimativas dadas pelas equações 3-38 e 3-47.

f) Critério de validação da recta de calibração das grandezas radiométricas

A partir da leitura y_{obs} e da utilização da modelação do erro de medição: $e = a_0 + a_1 y_{\text{obs}}$, deduz-se o valor corrigido: $y_{\text{corr}} = (1 - a_1) y_{\text{obs}} - a_0$ e a incerteza associada: $\sqrt{u^2(y_{\text{obs}}) + u^2(e)}$. A Norma ISO 13528:2005 define a razão:

$$\text{score} = \frac{|y_{\text{corr}} - y_{\text{ref}}|}{\sqrt{U^2(y_{\text{corr}}) + U^2(y_{\text{ref}})}} \quad \text{Equação 3-55}$$

Cujo valor, em relação a 1, informa sobre a compatibilidade metrológica [ponto 2.47 do VIM ISO/IEC 99:2007] dos resultados y_{corr} e y_{ref} e portanto sobre a validade da calibração.

Assim, neste trabalho, $\text{score} < 1$ é o critério adoptado e utilizado para a validação das calibrações.

3.4 Espectrofotómetro

Trata-se de um instrumento de medição que permite a realização de medições de espectrofotometria na condição e configuração do ponto 3.3.

Este instrumento de medição permite a medição da grandeza fotométrica, i.e. contagem de fótons, para determinados comprimentos de onda e deve garantir adequados sistemas de iluminação espectral das radiações emitidas e detectores. Após medição da grandeza fotométrica, é apresentado a razão entre esta grandeza após interacção da radiação e esta grandeza da radiação emitida pela fonte de iluminação sem interacção com a matéria.

Vamos portanto apresentar sucintamente o funcionamento deste instrumento de medição.

3.4.1 Componentes do espectrofotómetro

O espectrofotómetro é constituído por um sistema de geração de radiação, seguido de um sistema dispersivo de comprimento de onda, designado monocromador. O sistema dispersivo é constituído por dois monocromadores para melhorar a resolução espectral do instrumento. Um conjunto de instrumentos de detecção de radiação emergente do compartimento de amostras é a terceira parte do espectrofotómetro.

Mais especificamente, após a selecção da lâmpada para o tipo de radiação a emitir, é iluminada a primeira rede de difracção ou pré-monocromador. De seguida, o feixe incide no segundo monocromador, que após reflexão-difracção sobre a rede, atravessa a fenda de saída. As aberturas das fendas na entrada e na saída do duplo monocromador são controladas ao meio do programa associado ao espectrofotómetro e são iguais.

Ao sair do duplo monocromador, o feixe vem contaminado por pequenas partes de radiação dispersa, com comprimentos de onda diferentes do pretendido. Este resultado pode ser contrariado com a introdução de obstáculos em determinados pontos dos dois monocromador, pintando a superfície interna com tinta preta e ter atenção a poeiras e isolamento.

Ao deixar o duplo monocromador, o feixe emitido incide sobre o obturador electromecânico ou em inglês, *chopper*. Este vai fazer com que o feixe incida quer na amostra quer na referência de forma a poder medir quase em simultâneo estes dois feixes.

Por fim, após deixar o compartimento de interacção com a amostra, chamado “compartimento amostra”, os feixes são medidos pelos detectores. Neste, ainda pode aparecer radiação parasita aos detectores com comprimentos de onda diferentes do seleccionado. Trata-se de radiação vinda do sistema dispersivo com comprimento de onda diferente do seleccionado, luz heterocromática, pode também se tratar de luz retro difundida no compartimento amostra, chamada luz difusa heterocromática. As figuras 3.7 e 3.8 apresentam estas duas fontes de luz parasita.

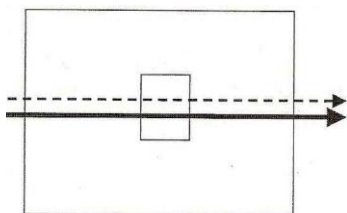


Figura 3.7 Luz difusa heterocromática [6]

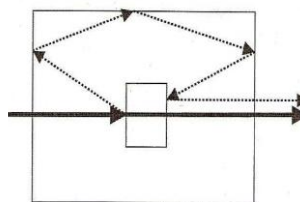


Figura 3.8 Luz difusa isocromática [6]

À saída do detector, é obtido um pulso de electrões para cada fóton que atinge o detector pelo intermédio de um processador de sinal, podendo alterar o sinal de corrente contínua (CC) para corrente alterna, mudar a fase e filtrar para remover componentes indesejáveis. Este sinal analógico varia com o fluxo de radiação detectada e é filtrado para remoção de flutuações indesejáveis. Se a intensidade do sinal à saída do detector for demasiado fraca, pode ser passado o sinal analógico para impulsos digitais que podem ser contados. Neste caso, o fluxo da radiação radiante é proporcional ao número de impulsos por unidade de tempo.

A contagem de fótons tem vantagens sobre o processamento analógico na medida em que permite uma melhor relação sinal/ruído, maior sensibilidade a níveis fracos do fluxo de radiação, melhor fidelidade para um dado tempo, sensibilidade reduzida às flutuações de temperatura e de tensão do fotomultiplicador.

De forma a perceber melhor o funcionamento destes instrumentos, apresenta-se em seguida uma análise detalhada a cada componente do espectrofotómetro, como mostra a figura 3.9.

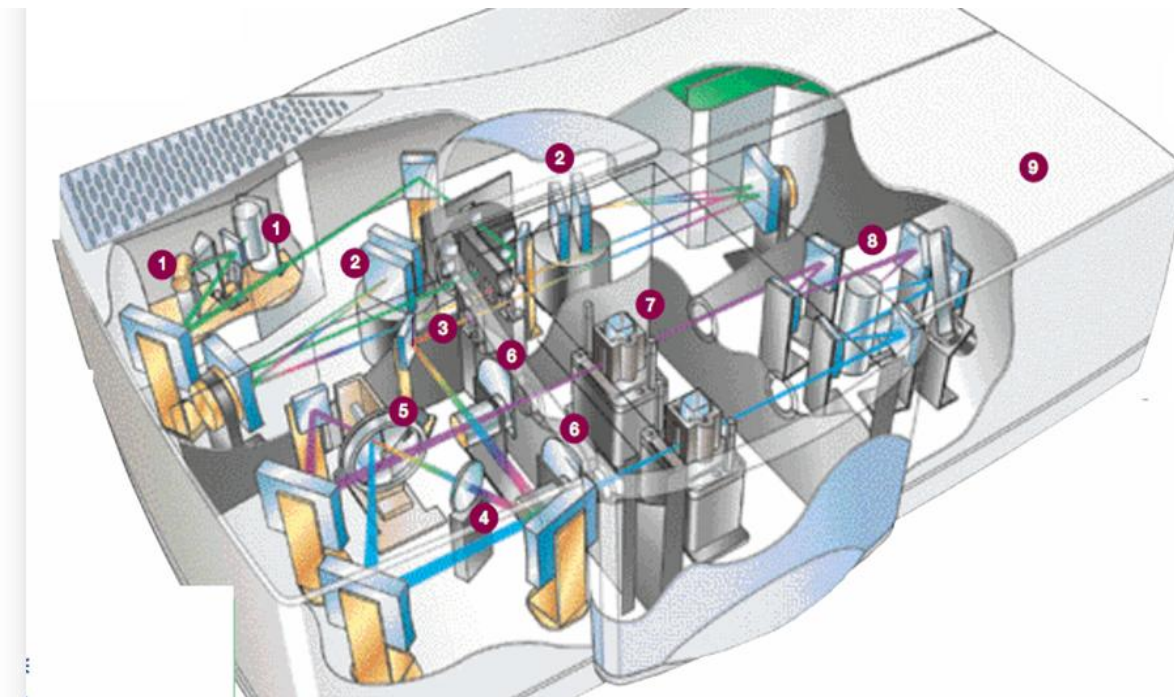


Figura 3.9- Espectrofotómetro Lambda 950 [10]

Na figura 3.9, podemos observar os vários órgãos do espectrofotómetro:

1. Sistema de radiação
2. Duplo monocromador
3. Sistema dispersivo
4. Sistema dispersivo
5. Chopper
6. Atenuadores (referência/amostra)
7. Porta amostras
8. Detectores
9. Esfera integrada a quando a montagem para reflexão

3.4.2 Sistema de radiação

Este deve possuir uma fonte de radiação que permita gerar uma radiação de nível suficiente no intervalo espectral pretendido. No estudo aqui considerado pode variar entre o infravermelho próximo e o ultravioleta. Na figura 3.9 é referente ao componente 1.

3.4.3 Tipos de fontes de radiação

Para a produção da radiação na região espectral das radiações ultra violetas (UV) é utilizada uma lâmpada de deutério. Nestas lâmpadas, a excitação eléctrica do Deutério a baixa pressão produz um arco eléctrico entre o filamento aquecido pela corrente eléctrica de alimentação e oxidado e um arco eléctrodo metálico. O filamento aquecido fornece electrões ao meio de uma corrente contínua e estável quando se aplica aproximadamente 40 V. Neste tipo de lâmpadas, a forma de descarga entre os dois eléctrodos limita a descarga a um estreito caminho, produzindo assim uma esfera de radiação intensa, de diâmetro superior a 1,5 mm. Para comprimentos de onda superiores a 400 nm, produzem riscas de emissão são produzidas e sobrepostas ao espectro contínuo, podendo assim ser utilizadas para calibração do comprimento de onda dos instrumentos.

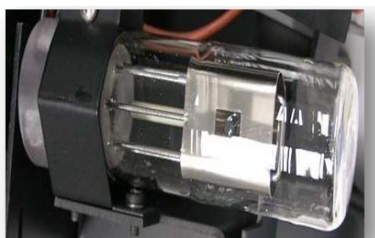


Figura 3.10- Lâmpada deutério [5]

Para a produção de radiação na região do visível e infravermelho próximo de espectro electromagnético, são utilizadas lâmpadas de filamento de tungsténio ou tungsténio-halogénio. Estas lâmpadas têm um tempo de vida elevado (10 000 horas, mais de o dobro de uma lâmpada comum), devido à reacção do iodo com o tungsténio gasoso. Esta reacção forma a molécula WI_2 no estado gasoso. Quando as moléculas deste composto atingem o filamento decompõem-se levando a deposição de átomos de tungsténio no filamento



Figura 3.11 Lâmpada tungsténio [5]

Um outro tipo de lâmpada que se pode utilizar é a lâmpada de mercúrio. Devido à sua emissão em riscas espectrais, em comprimentos de onda definidos e conhecidos, permite fazer a calibração da escala dos comprimentos do instrumento. Devido às suas características de monocromaticidade e à coerência da radiação que emite, também poderia ser utilizado um laser como fonte de radiação. No entanto, estas não são utilizadas no IPQ.

3.4.4 Sistema dispersivo

O sistema dispersivo é constituído por uma rede de difracção e um conjunto de espelhos que direccionam o feixe aos componentes 2 e 5 e à saída de produção do mesmo, no compartimento 1 da figura 3.9. É a interferência sofrida pela radiação na rede de difracção que origina as características de dispersão e a qualidade da rede vai depender do número linhas e ranhuras por unidade de área e pela definição com que estas forem efectuadas.

a) Monocromador

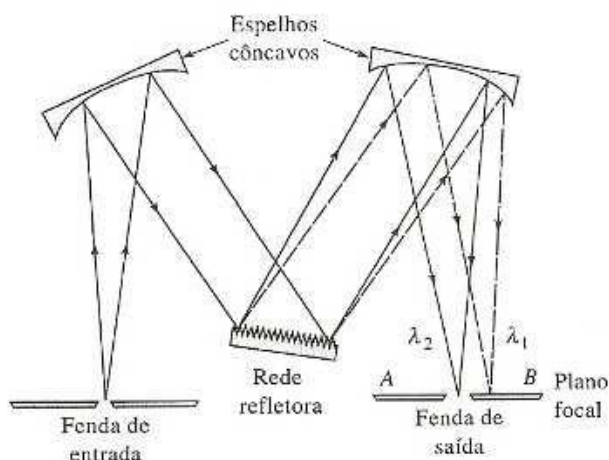


Figura 3.11- Monocromador [11]

Trata-se do sistema dispersivo instalado no espectrofotómetro da qualidade no IPQ. Compreendem fendas, janelas, espelhos e sistema dispersivo como redes de difracção. Assim o caminho óptico percorrido pelo feixe dentro do monocromador define o limite de resolução do espectrofotómetro, quanto maior for o caminho percorrido, maior será a separação de comprimentos de onda difractados pela rede e maior o poder de resolução. A qualidade do monocromador vai depender da sua capacidade de colectar a luz, da sua capacidade de diferenciar comprimentos de onda adjacentes e da largura de banda espectral. A figura 3.12 apresenta o esquema de um monocromador com os seus elementos constitutivos.

A capacidade que o monocromador tem em separar os diferentes comprimentos de onda é designado de dispersão angular e o seu poder de resolução (R) descreve a capacidade de separar as imagens adjacentes que tenham uma pequena diferença de comprimento de onda, como mostra a equação:

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} = n N$$

Equação 3-50

Onde:

λ - Comprimento médio de duas imagens

$\Delta\lambda$ - Diferença de comprimento entre as duas imagens

n - ordem de difracção

N - número de linhas da rede iluminadas pela radiação incidente

Pela análise da equação 3-56, podemos verificar que redes com comprimento maior, com espaçamento de riscas menores e ordens de difracção maiores são características de redes com um melhor poder de resolução. Na zona espectral do visível, o monocromador tem um poder de resolução na ordem de 10^3 a 10^4 .

A comparação do feixe após a interacção com a amostra com o feixe incidente, efectua-se através da razão de fluxos correspondentes, pelo que o feixe incidente é dividido em dois feixes iguais e paralelos antes da entrada do feixe no compartimento amostra como evidenciado na figura 3.11. O obturador electromecânico, apresentado a seguir, permite a entrada de um feixe no compartimento amostra enquanto o outro está tapado, a uma alta taxa de modo a que a sincronização do feixe amostra e do feixe referência seja admitida.

b) Obturador electromecânico (*Chopper*)

Ao deixar o monocromador, o feixe de radiação vai ser reflectido por uma série de espelhos até atingir um obturador electromecânico. Como se pode ver na figura 3.13, o obturador é o dispositivo que vai fazer variar o feixe entre a amostra e a referência. Composto por um sector espelhado, um sector opaco e um sector vazio, vai girar com uma certa velocidade, de modo que o feixe seja modulado com a mesma frequência que o feixe que passa na abertura de incidência, gerando um sinal luminoso.

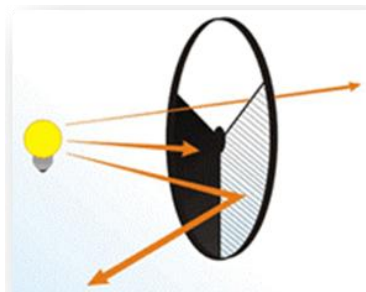


Figura 3.12- Incidência do feixe luminoso [5]

Quando o feixe atingir a parte vazia, atravessa o obturador seguindo um percurso óptico que constitui o feixe de referência. Ao atingir a parte espelhada, o feixe vai ser reflectido seguindo o caminho óptico na direcção da amostra e ao atingir a zona opaca o feixe vai ser absorvido pelo

obturador. O detector vai considerar como sendo zero e é designado de “*non measurement phase*”. Esta fase serve para subtrair ou corrigir qualquer sinal residual que possa surgir.

A fim de avaliar o feixe investido após interacção com a amostra, pode ser efectuado a sua divisão em dois feixes de fluxos iguais. Um para ser analisado após a interacção com a amostra e comparado com outro sem interacção.

Como evidenciado na figura 3.9, o sistema dispersivo consiste em guiar o feixe incidente aos monocromadores sucessivamente colocados antes da chegada do feixe no compartimento amostra.

3.4.5 Compartimento-amostra

O compartimento amostra é o local da interacção entre o feixe incidente e a amostra em análise. O tamanho do feixe incidente é de $12 \times 3 \text{ mm}^2$ à distância de 90 mm de modo a que a interagir com a amostra de tamanho $12 \times 40 \text{ mm}^2$.

Neste trabalho as amostras consideradas foram amostras no estado sólido, mas poderiam ser utilizadas no estado liquido em pó desde que previamente colocadas no interior de células com dimensões idênticas às utilizadas nas amostras utilizadas.



Figura 3.14- Amostras padrão



Figura 3.13- Compartimento-amostra, na montagem de origem

3.4.6 Detectores

Nos espectrofotómetros utilizados para o intervalo espectral do feixe de radiação apresentado no parágrafo anterior e disponíveis no IPQ, os sistemas de detecção de fótons dependem do seu intervalo espectral.

a) Detectores fotomultiplicadores:

Assim, para o intervalo UV a visível, é considerado um fotomultiplicador que é constituído por um tubo de vidro ou quartzo sob vácuo onde existe um conjunto de placas metálicas interligadas. Trata-se de um detector fotoelétrico constituído por um foto cátodo, um ânodo e um dispositivo multiplicativo de electrões. Este instrumento fica limitado pela sua corrente residual, uma vez que a emissão térmica é a principal fonte da corrente residual dos electrões. É usual o uso de um sistema de refrigeração para melhorar o processo.

Quando a radiação incide sobre os eléctrodos, é induzida uma corrente eléctrica, que devido à diferença de potencial entre eles vai ser amplificada por um circuito electrónico adequado. Assim, uma intensidade de corrente eléctrica muito fraca pode ser detectada e registada. A qualidade do material dos eléctrodos determina a sensibilidade espectral de um tubo fotomultiplicador.

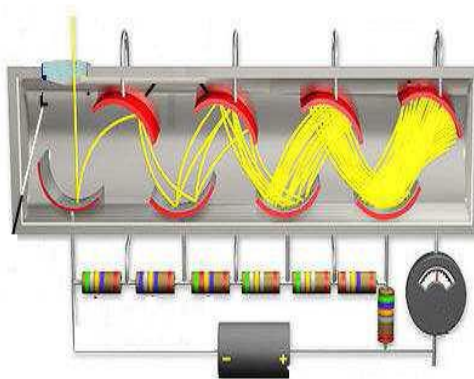


Figura 3.16- Esquema de um detector Fotomultiplicador [12]

O tubo fotomultiplicador contém outros electrodos chamados dinodos. O dinodo 1 vai ter um potencial de 90 V em relação ao cátodo, por sua vez o dinodo 2 está a 90 V em relação ao dinodo 1. Como consequência, vai haver uma aceleração dos electrões em relação aos mesmos. Quando um electrão atinge o dinodo, a emissão de vários electrões adicionais é iniciada e estes vão ser acelerados em direcção ao próximo dinodo. Este vai criar novos electrões adicionais. Com a repetição deste processo, é criada uma cascata de electrões que é finalmente detectada no ânodo e a corrente é amplificada electronicamente e medida no detector. No detector, são presenciados os electrões por comprimentos de onda individuais de modo que para cada um deles seja detectado um sinal de corrente em função do fluxo de fotões.

b) Detector sulfureto de chumbo (PbS)

Nas regiões espectrais do infravermelho (IV) até ao IV próximo, entre 980 nm a 3300 nm, utiliza-se o detector de PbS. Composto por materiais semicondutores cristalinos, a sua resistência diminui à medida que absorve radiação na região para qual operam. Estes detectam sulfuretos e selenetos, chumbo, cádmio, gálio ou índio. Nestes materiais, a absorção de radiação promove alguns electrões dentro da banda de um estado energético de condução. O sulfureto de chumbo é o mais utilizado, uma vez que pode funcionar à temperatura ambiente.

O dispositivo é isolado para proteger o semiconductor de reacções com a atmosfera e tipicamente colocado em série com a fonte de tensão. A queda de tensão na resistência de carga serve como medida da potência do feixe de radiação.

São várias as limitações deste tipo de detector, como: a não linearidade; a histerese; a sensibilidade à temperatura e os efeitos angulares. No entanto são os mais eficientes para o intervalo de comprimentos de onda do infravermelho até ao IV próximo.

3.4.7 Esfera de integração

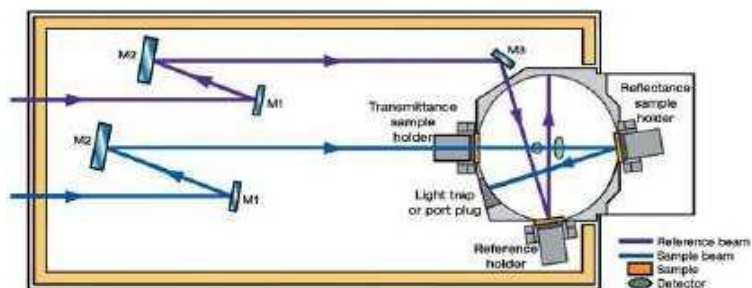


Figura 3.17-Esquema da Esfera de Integração 150 mm do Lambda950 da Perkin Elmer [13]

Para melhorar a exactidão das medições com amostras de configuração particulares é essencial a utilização de um acessório denominado esfera integrada.

a) Trata-se de uma esfera de alumínio, de diâmetro 150 mm, revestida com um material 99 % reflector (sulfato de bário-BaSO₄). A esfera de alumínio possui detectores próprios (um

fotomultiplicador e um de PbS) para detectar todas as radiações dentro do intervalo espectral entre o IV e o IV próximo, detectores idênticos aos da configuração para medição de factor de transmissão. O seu uso corresponde a amostras difusas, que transmitem a radiação em todas as direcções, vindo substituir os detectores convencionais do espectrofotómetro, aumentando desta forma a sua exactidão. A esfera elimina praticamente o erro causado por imperfeições na amostra como o erro de reflexões entre a amostra e o detector. Na esfera existem duas aberturas para aplicações diferentes, uma para medição de factores de transmissão, outro para medições de factor de reflexão. Com este tipo de acessório, pode-se analisar todo o tipo de amostras (líquidas, sólidas ou em pó).

b) Como este trabalho contempla amostras no estado sólido na forma da figura 3.9, é designado amostra de “configuração particular” as, ainda no estado sólido que apresentem diferenças essencialmente de tamanho. Com efeito, este trabalho não encara os efeitos da homogeneidade física e química das amostras.

3.5 Fontes de degradação de desempenho do espectrofotómetro

- Meio ambiente não controlado e fora das condições aceitáveis para funcionamento
- Rede de alimentação energética (com flutuações)
- Envelhecimento das lâmpadas
- Alinhamento (desalinhamento resulta em ruído)
- Tempo de aquecimento
- Manuseio da amostra, perdendo homogeneidade química e física
- Envelhecimento do equipamento
- Cuidados com o instrumento (recomendações do fabricante devem ser seguidas)

[13]

3.6 Práticas recomendadas

- Operar o instrumento em ambiente de laboratório limpo e controlado
- Não operar em altas temperaturas e altas humidades relativas
- Linha de alimentação energética adequada, sem interferências
- Colocar em local com estabilidade geométrica
- Não bloquear o fluxo de ar para o instrumento
- Não deixar impressões digitais ou marcas na fonte de radiação
- Manuseio das fontes pela base e limpar sempre o envolvente
- Não deixar impressões digitais nas amostras
- Mudança da lâmpada quando o seu desempenho começar a degradar-se, em vez de esperar por queimar a lâmpada
- Aumentar a vida da lâmpada desligando a luz quando não necessária
- Consultar sempre as instruções operacionais

[13]

4 Análise de uma amostra para factor de transmissão

4.1 Objectivo

Proceder à certificação de uma amostra para factor de transmissão regular e aplicar a modelização do erro assumido por o instrumento de medição, através da aplicação de rectas de calibração.

4.2 Descrição

No trabalho realizado anteriormente no Instituto Português da Qualidade, de título Procedimento técnico de calibração de filtros com espectrofotómetros padrão, realizado por Liliana Eusébio, pode-se descrever a optimização no que se refere aos parâmetros do instrumento de medição e método de medição. Nesse trabalho influenciou-se parâmetros como o número de ciclos por medição, a limpeza das amostras, a largura espectral da banda, a influência do tempo de resposta, o número de repetições e a influência da temperatura e da humidade relativa. Como tal, devemos definir primeiro alguns parâmetros a utilizar.

Os parâmetros a usar na certificação deverão ser os seguintes: largura espectral de banda de 5 nm, tempo de resposta do detector de aproximadamente 1 s e três ciclos. Quanto ao intervalo de dados que deve ser considerado, parece-nos que um intervalo de dados de 5 nm é o indicado uma vez que queremos observar o perfil do factor de transmissão de determinada amostra e não analisar o seu comportamento através de comprimentos de onda individuais. Os factores temperatura e humidade relativa não influenciaram os resultados uma vez que estávamos dentro dos valores recomendados pelo fabricante para a actividade do espectrofotómetro. Com a limpeza dos filtros, obteve-se uma melhoria nos resultados da calibração sendo aconselhada a limpeza prévia das amostras sempre que se realiza um ensaio [15].

A amostra em análise é a amostra “JH93”, como mostra a figura 4.1 e sendo a amostra de configuração standard vai ser analisada segundo a configuração standard. Os comprimentos de onda aqui analisados foram: 400 nm, 450 nm, 500 nm, 550 nm, 600 nm e 650 nm. As amostras utilizadas para definir as rectas de calibração foram as amostras HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93, correspondendo a valores de factores de transmissão iguais a 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 4 %, 10 %, 30 %, 60 %, 70 % e 90 %.



Figura 4.1- Amostra JH93

4.3 Análise da amostra “JH93”

Segundo a metodologia apresentada na secção 3.3, podemos efectuar o cálculo de factor de transmissão regular para a amostra em estudo. Por meio do programa de aquisição de dados associado ao espectrofotómetro, é possível ser executada a série de leituras para obtenção do factor de transmissão resultante T_a . Neste trabalho as leituras foram repetidas cinco vezes e efectua-se a série na ordem: $T_{0,1}(\lambda)$, $T_{r,1}(\lambda)$, $T_a^*(\lambda)$, $T_{r,2}(\lambda)$ e $T_{0,2}(\lambda)$.

Como para qualquer medição fotométrica, é efectuada a leitura fotométrica na ausência da irradiação da amostra, obtendo-se T_0 . Esta leitura é subtraída às leituras com irradiação. Este procedimento permite reduzir a contribuição da irradiação fotométrica de fundo. Na prática, esta leitura é efectuada com a presença de uma amostra opaca na superfície da amostra. A não linearidade, mesmo supostamente pequena para espectrofotómetros como o utilizado neste trabalho, dos detectores obrigam a ter em conta a leitura na ausência da amostra, T_r , no início, $T_{r,i}$, e no fim, $T_{r,f}$, da serie de medição de modo a considerar o valor médio $T_r = (T_{r,i} + T_{r,f}) / 2$ na expressão de factor de transmissão, $T_a(\lambda)$.

Das repetições das leituras, podemos obter valores médios a partir da expressão de T_a (T_a^* , T_0 , T_r). Os desvios-padrão de cada leitura, correspondem a uma estimativa estatística da incerteza-padrão das respectivas grandezas. Trata-se da incerteza padrão de repetibilidade. Seguindo a ordem de medições, para o primeiro dia os valores medidos das grandezas $T_0(\lambda)$, $T_r(\lambda)$, $T_a^*(\lambda)$ assim como as suas médias e incerteza-padrão vêm representadas nas tabelas seguintes.

Tabela 4-1- Valores de transmissão da linha de base, $T_0(\lambda) = 0,00\%$

λ / nm	$T_{0,1}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	$T_{0,3}(\lambda)$	$T_{0,4}(\lambda)$	$T_{0,5}(\lambda)$	$T_0(\lambda)$	$s_1 / \%$	$T_{0,1}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	$T_{0,3}(\lambda)$	$T_{0,4}(\lambda)$	$T_{0,5}(\lambda)$	$T_0(\lambda)$	$s_2 / \%$	$T_0(\lambda)$	$s_m / \%$
400	-0,004	-0,004	-0,003	-0,004	-0,003	-0,004	0,000	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,005	-0,004	0,000	-0,004	0,000
450	-0,004	-0,003	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	0,000	-0,005	-0,005	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	0,000	-0,004	0,000
500	-0,003	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	0,000	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	0,000	-0,004	0,000
550	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	0,000	-0,005	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	0,000	-0,004	0,000
600	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	0,000	-0,005	-0,004	-0,004	-0,004	-0,005	-0,004	0,000	-0,004	0,000
650	-0,004	-0,004	-0,003	-0,004	-0,004	-0,004	0,000	-0,004	-0,005	-0,004	-0,004	-0,004	-0,004	0,000	-0,004	0,000

Tabela 4-2- Valores de transmissão da linha de base, $T_r(\lambda) = 100,00\%$

λ / nm	$T_{r,1}(\lambda)$	$T_{r,2}(\lambda)$	$T_{r,3}(\lambda)$	$T_{r,4}(\lambda)$	$T_{r,5}(\lambda)$	$T_r(\lambda)$	$s_1 / \%$	$T_{r,1}(\lambda)$	$T_{r,2}(\lambda)$	$T_{r,3}(\lambda)$	$T_{r,4}(\lambda)$	$T_{r,5}(\lambda)$	$T_r(\lambda)$	$s_2 / \%$	$T_r(\lambda)$	$s_m / \%$
400	99,999	100,008	100,011	100,012	99,999	100,006	0,000	100,053	100,052	100,054	100,063	100,054	100,055	0,000	100,030	0,000
450	100,000	100,008	100,003	100,001	100,009	100,004	0,000	100,062	100,059	100,057	100,057	100,057	100,058	0,000	100,031	0,000
500	100,002	100,009	100,003	100,004	100,005	100,005	0,000	100,068	100,063	100,066	100,066	100,076	100,068	0,000	100,036	0,000
550	100,009	100,013	100,010	100,013	100,014	100,012	0,000	100,083	100,077	100,082	100,088	100,080	100,082	0,000	100,047	0,000
600	100,003	100,010	100,009	100,011	100,013	100,009	0,000	100,090	100,085	100,096	100,089	100,093	100,090	0,000	100,050	0,000
650	100,010	100,015	100,011	100,015	100,018	100,014	0,000	100,103	100,109	100,099	100,101	100,105	100,103	0,000	100,059	0,000

Tabela 4-3- Valores de transmissão e de dispersão para o filtro JH93

λ / nm	$T_{a,1}^*(\lambda)$	$T_{a,2}^*(\lambda)$	$T_{a,3}^*(\lambda)$	$T_{a,4}^*(\lambda)$	$T_{a,5}^*(\lambda)$	$T_a^*(\lambda)$	$s_1 / \%$
400	90,888	90,883	90,8779	90,880	90,89	90,8822	0,0001
450	90,998	91,002	90,9971	91,000	91,00	91,0005	0,0000
500	91,103	91,099	91,1035	91,110	91,10	91,1025	0,0000
550	91,18	91,183	91,1800	91,180	91,18	91,1817	0,0000
600	91,26	91,259	91,2592	91,200	91,26	91,2603	0,0000
650	91,345	91,3400	91,3405	91,350	91,34	91,3419	0,0001

O valor do factor de transmissão e da dispersão resultante, T_a e $u(T_a)$, são dados pelas equações 4-1 e 4-2 e utilizados na tabela 4-4.

$$T_a(\lambda) = 100 \times \frac{T_a^*(\lambda) - T_0(\lambda)}{T_r(\lambda) - T_0(\lambda)} \quad \text{Equação 4-1}$$

Sendo,

$T_a^*(\lambda)$ – Valor de factor de transmissão medido,

$T_0(\lambda)$ – Valor de factor de transmissão para amostra totalmente opaca, $T_0(\lambda) = 0,00\%$.

$T_r(\lambda)$ – Valor de factor de transmissão referência, $T_r(\lambda) = 100,00\%$

O valor da incerteza-padrão demonstrada na secção 3.3, para factor de transmissão regular vem dada pela equação 4-2.

$$u_A^2(T_a) = \left\{ u_A^2(T_a^*) + \left(\frac{T_a}{100}\right)^2 u_A^2(T_{100}) + \left(1 - \frac{T_a}{100}\right)^2 u_A^2(T_0) \right\} \left(\frac{100}{T_{100} - T_0} \right)^2 \quad \text{Equação 4-2}$$

Onde,

$u(T_a^*)$ - Incerteza associada a $T_a^*(\lambda)$

$u(T_{100})$ - Incerteza associada a $T_{100}(\lambda)$

$u(T_0)$ - Incerteza associada a $T_0(\lambda)$

Tabela 4-4- Valor de transmissão e dispersão resultante

λ / nm	$T_a(\lambda) / \%$	$u_A(T_a) / \%$
400	90,855	0,031
450	90,973	0,035
500	91,070	0,041
550	91,139	0,045
600	91,215	0,052
650	91,289	0,057

As medições de factor de transmissão são sempre efectuadas em dois momentos diferentes, como tal, retoma-se a ordem de medição: $T_{0,1}(\lambda)$, $T_{r,1}(\lambda)$, $T_a^*(\lambda)$, $T_{r,2}(\lambda)$ e $T_{0,2}(\lambda)$. Assim para o segundo dia de medições, os valores das grandezas medidas vêm representados nas seguintes tabelas.

Tabela 4-5- Valores de transmissão da linha de base, $T_0(\lambda) = 0,00\%$

λ / nm	$T_{0,1}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	$T_{0,3}(\lambda)$	$T_{0,4}(\lambda)$	$T_{0,5}(\lambda)$	$T_0(\lambda)$	$s1 / \%$	$T_{0,1}(\lambda)$	$T_{0,2}(\lambda)$	$T_{0,3}(\lambda)$	$T_{0,4}(\lambda)$	$T_{0,5}(\lambda)$	$T_0(\lambda)$	$s2 / \%$	$T_0(\lambda)$	$sm / \%$
400	-0,0036	-0,0036	-0,0034	-0,0039	-0,0032	-0,0035	0,0000	-0,004	-0,004	-0,0040	-0,0044	-0,0045	-0,0043	0,0000	-0,0039	0,0000
450	-0,0038	-0,0034	-0,0039	-0,0037	-0,0036	-0,0037	0,0000	-0,005	-0,005	-0,0044	-0,0040	-0,0043	-0,0044	0,0000	-0,0040	0,0000
500	-0,0032	-0,0038	-0,0036	-0,0035	-0,0037	-0,0036	0,0000	-0,004	-0,004	-0,0037	-0,0044	-0,0044	-0,0041	0,0000	-0,0039	0,0000
550	-0,0036	-0,004	-0,0039	-0,0038	-0,0037	-0,0038	0,0000	-0,005	-0,004	-0,0038	-0,0039	-0,0040	-0,0040	0,0000	-0,0039	0,0000
600	-0,004	-0,0036	-0,0041	-0,0037	-0,0039	-0,0039	0,0000	-0,005	-0,004	-0,0038	-0,0042	-0,0049	-0,0043	0,0000	-0,0041	0,0000
650	-0,0035	-0,004	-0,0034	-0,0039	-0,0038	-0,0037	0,0000	-0,004	-0,005	-0,0036	-0,0041	-0,0044	-0,0041	0,0000	-0,0039	0,0000

Tabela 4-6- Valores de transmissão da linha de base, $T_r(\lambda) = 100,00\%$

λ / nm	$T_{r,1}(\lambda)$	$T_{r,2}(\lambda)$	$T_{r,3}(\lambda)$	$T_{r,4}(\lambda)$	$T_{r,5}(\lambda)$	$T_r(\lambda)$	$s1 / \%$	$T_{r,1}(\lambda)$	$T_{r,2}(\lambda)$	$T_{r,3}(\lambda)$	$T_{r,4}(\lambda)$	$T_{r,5}(\lambda)$	$T_r(\lambda)$	$s2 / \%$	$T_r(\lambda)$	$sm / \%$
400	100,01	100,01	100,01	100,00	100,01	100,01	0,00	100,02	100,02	100,03	100,05	100,05	100,04	0,00	100,02	0,0000
450	100,01	100,01	100,01	100,00	100,01	100,01	0,00	100,04	100,03	100,03	100,06	100,06	100,04	0,00	100,03	0,0000
500	100,01	100,01	100,02	100,00	100,01	100,01	0,00	100,04	100,05	100,04	100,06	100,07	100,05	0,00	100,03	0,0000
550	100,00	100,01	100,01	100,01	100,01	100,01	0,00	100,06	100,05	100,05	100,08	100,08	100,06	0,00	100,04	0,0000
600	100,02	100,02	100,02	100,00	100,01	100,01	0,00	100,07	100,07	100,07	100,09	100,10	100,08	0,00	100,05	0,0000
650	100,01	100,02	100,00	100,01	100,01	100,01	0,00	100,07	100,08	100,06	100,11	100,10	100,08	0,00	100,05	0,00

Tabela 4-7- Valores de factor transmissão e de dispersão para o filtro JH93

λ / nm	$T_{a,1}^*(\lambda)$	$T_{a,2}^*(\lambda)$	$T_{a,3}^*(\lambda)$	$T_{a,4}^*(\lambda)$	$T_{a,5}^*(\lambda)$	$T_a^*(\lambda)$	$s_1 / \%$
400	90,878	90,8795	90,8812	90,883	90,877	90,8797	0,0000
450	90,9904	90,9908	90,9939	91,002	91,005	90,9963	0,0002
500	91,0954	91,0881	91,0915	91,099	91,107	91,0963	0,0002
550	91,1589	91,1637	91,1647	91,183	91,183	91,1706	0,0005
600	91,2519	91,2527	91,2573	91,259	91,261	91,2563	0,0001
650	91,3182	91,319	91,3185	91,34	91,346	91,3284	0,0007

Os valores de factor de transmissão e da incerteza-padrão calculada por método de tipo A resultante, T_a e $u_A(T_a)$, são deduzidos das equações 4-1 e 4-2 e colocados na tabela 4-8.

Tabela 4-8- Valor de factor de transmissão e dispersão resultante

λ / nm	$T_a / \%$	$u_A(T_a) / \%$
400	90,857	0,019
450	90,974	0,019
500	91,069	0,026
550	91,139	0,032
600	91,216	0,045
650	91,288	0,045

Podemos então calcular o valor do factor transmissão e a componente de incerteza-padrão associada obtida por método de tipo A sobre os dois dias de medição. Pois, como anunciado, ao repetir as séries de leituras num outro dia, as condições de medição tornam-se condições de reprodutibilidade e efetua-se os cálculos de acordo com as equações 3-34 a 3-41 e a metodologia apresentada.

Tabela 4-9- Valor de transmissão e dispersão resultante após dois dias de medição

λ / nm	$T / \%$	$S_R / \%$
400	90,856	0,026
450	90,973	0,028
500	91,069	0,034
550	91,139	0,040
600	91,216	0,049
650	91,288	0,053

Na tabela 4-9, apresenta-se o valor de factor de transmissão e a incerteza-padrão resultante do método de tipo A, i.e. a incerteza-padrão de reprodutibilidade. Agora, temos de calcular as incertezas pelo método de tipo B.

As especificações técnicas do fabricante do espectrofotómetro respeitantes à exactidão fotométrica, à não linearidade dos detectores e à luz parasita permitem deduzir a componente de incerteza devido a grandezas fotométricas através da equação 4-3.

$$u_B^2(T_a) = \sqrt{u_\lambda^2(T_a) + u_{\text{ex.fot.}}^2(T_a) + u_{\text{n.lin.}}^2(T_a) + u_{\text{luz.par.}}^2(T_a)} \quad \text{Equação 4-3}$$

a) Componente de incerteza devido a λ , $u_\lambda^2(T_a)$.

Componente de incerteza de T devida à $u(\lambda)$, determinada através da equação 4-4.

$$u_\lambda(T) = \frac{(T_2 - T_1)}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \times u(\lambda) \quad \text{Equação 4-4}$$

b) Componente de incerteza devida à exactidão fotométrica, $u_{\text{ex.fot.}}^2(T_a)$.

Esta componente de incerteza de T_a é calculada por interpolação linear, descrita na equação 3-43, com os valores da Tabela 3-10.

c) Componente de incerteza devida à não linearidade, $u_{n.lin.}^2(T_a^*)$.

Esta componente de incerteza de T_a^* é calculada por interpolação linear, descrita na equação 3-43, com os valores da Tabela 3-11.

d) Componente de incerteza devida à luz parasita, $u_{l.par.}^2(T_a^*)$.

Esta componente de incerteza de T_a^* é calculada por interpolação linear, assumida igual ao desvio-padrão $s(T_a^*)$, como descrita na equação 3-45.

Assim, podemos calcular as componentes da incerteza-padrão de tipo B, de acordo com a equação 4-3 e a tabela 4-14 estão apresentadas.

Tabela 4-10- Cálculo das componentes da incerteza-padrão de tipo B para T_a^*

λ /nm	T_a^* / %	$u_{\lambda}(T_a^*)$ / %	$u_{ex.fot.}(T_a^*)$ / %	$u_{n.lin.}(T_a^*)$ / %	$u_{luz.par.}(T_a^*)$	$u_B(T_a^*)$
400	90,8810	0,02	-0,0039	0,008	0,0001	0,02
450	90,9984	0,02	-0,004	0,008	0,0001	0,02
500	91,0994	0,02	-0,0039	0,008	0,0001	0,02
550	91,1762	0,02	-0,0039	0,008	0,0001	0,02
600	91,2583	0,02	-0,0041	0,008	0,0001	0,02
650	91,3352	0,02	-0,0039	0,008	0,0001	0,02

Com este procedimento, calculamos as componentes $u_B(T_0)$ e $u_B(T_{100})$, resumidos nas Tabelas seguintes.

Tabela 4-11- Cálculo das incertezas-padrão de tipo B para a grandeza T_0

λ /nm	T_0 / %	$u_{\lambda}(T_0)$	$u_{ex.fot.}(T_0)$	$u_{n.lin.}(T_0)$	$u_{luz.par.}(T_0)$	$u_B(T_0)$
400	-0,0039	0,0000	0,008	0,001	0,0001	0,008
450	-0,004	0,0000	0,008	0,001	0,0001	0,008
500	-0,0039	0,0000	0,008	0,001	0,0001	0,008
550	-0,0039	0,0000	0,008	0,001	0,0001	0,008
600	-0,0041	0,0000	0,008	0,001	0,0001	0,008
650	-0,0039	0,0000	0,008	0,001	0,0001	0,008

Tabela 4-12- Cálculo das incertezas-padrão de tipo B para a grandeza T_{100}

λ / nm	$T_{100} / \%$	$u_{\lambda}(T_{100})$	$u_{\text{ex.fot.}}(T_{100})$	$u_{\text{n.lin.}}(T_{100})$	$u_{\text{luz par.}}(T_{100})$	$u_B(T_{100})$
400	100,02	0,00001	0,013	0,013	0,0001	0,018
450	100,03	0,00001	0,013	0,013	0,0001	0,018
500	100,03	0,00000	0,013	0,013	0,0001	0,018
550	100,04	0,00001	0,013	0,013	0,0001	0,018
600	100,05	0,00001	0,013	0,013	0,0001	0,018
650	100,05	0,00000	0,013	0,013	0,0001	0,018

Assim, a Tabela 4-13 resume o cálculo da incerteza-padrão $u_B(T_a)$, segundo a equação 4-2, a partir dos dados das tabelas anteriores.

Tabela 4-13- Cálculo das incertezas-padrão de tipo B para a grandeza T_a

λ / nm	$T_a^* / \%$	$u_B(T_a^*) / \%$	$T_0 / \%$	$u_B(T_0) / \%$	$T_{100} / \%$	$u_B(T_{100}) / \%$	$T_a / \%$	$u_B(T_a) / \%$
400	90,8810	0,018	-0,0039	0,0008	100,02	0,008	90,863	0,025
450	90,9984	0,018	-0,004	0,0008	100,03	0,008	90,971	0,025
500	91,0994	0,018	-0,0039	0,0008	100,03	0,008	91,072	0,025
550	91,1762	0,018	-0,0039	0,0008	100,04	0,008	91,140	0,025
600	91,2583	0,018	-0,0041	0,0008	100,05	0,008	91,213	0,025
650	91,3352	0,018	-0,0039	0,0008	100,05	0,008	91,290	0,025

Como resultante, vem o valor lido da amostra e a sua incerteza-padrão associada, sendo esta dada pela equação 4-5, a partir dos dados das tabelas 4-9 e 4-13.

$$u(T_a) = \sqrt{u_A^2(T_a) + u_B^2(T_a)}$$

Equação 4-5

Tabela 4-10- Valor de transmissão e dispersão resultante dos dois tipos de incerteza, A e B

λ / nm	$T_a(\lambda)$	$u(T)$
400	90,863	0,034
450	90,971	0,035
500	91,072	0,039
550	91,140	0,043
600	91,213	0,050
650	91,290	0,052

Após o cálculo do valor lido de factor de transmissão das amostras em análise, estamos em condições de definir a recta de calibração a aplicar. Nestas utilizou-se as amostras HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93 como amostras padrão e os seus valores lidos foram calculados da mesma forma que a amostra “JH93”, seguindo a sequência de medições de factores de transmissão: $T_{0,1}(\lambda)$, $T_{r,1}(\lambda)$, $T_a^*(\lambda)$, $T_{r,2}(\lambda)$ e $T_{0,2}(\lambda)$. Como tal vamos ter

o valor lido das amostras, assim como os valores padrões dessas mesmas amostras, podendo então definir as rectas de calibração.

Através da secção 3.3, apresentam-se os termos úteis para o cálculo da recta de calibração, que se descreve através da equação 4-6.

$$e(\lambda) = a_0 + a_1 T_a(\lambda) \quad \text{Equação 4-6}$$

Onde as expressões dos coeficientes a_i foram dadas nas equações 3.48 e 3.49.

Tabela 4-11- Valores lidos e referência de factor de transmissão das amostras padrão e cálculo dos termos necessários para a obtenção das rectas de calibração.

	400 nm		450 nm		500 nm	
	T_{cert}	$T_a(\lambda)$	T_{cert}	$T_a(\lambda)$	T_{cert}	$T_a(\lambda)$
HY93	91,1900	90,9369	91,2600	91,0870	91,3000	91,1927
HZ93	71,3800	71,1530	72,1500	71,9048	72,4900	72,2624
JA93	57,9800	57,5920	59,1600	58,7586	59,6500	59,3741
JB93	29,5200	29,3701	32,4400	32,2730	31,7200	31,6176
JC93	9,7900	9,7660	11,7400	11,7051	11,2200	11,2065
JD93	2,1510	2,1386	3,5300	3,5240	3,5900	3,5838
JE93	0,5450	0,5430	1,0730	1,0713	1,0940	1,0944
JF93	0,1625	0,1606	0,3750	0,3728	0,3830	0,3824
JG93	0,0509	0,0500	0,1365	0,1356	0,1404	0,1398
	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10
a1	0,99872	0,99769	0,99786	0,99861	0,99818	0,99827
a0	-0,17476	-0,00239	-0,08992	-0,00092	-0,04848	0,00052
Correlação	0,99999	1,00000	0,99999	1,00000	1,00000	1,00000
Sy/x	0,11461	0,00330	0,13324	0,00078	0,10160	0,00149
S_(xi-xm)^2	2010	68	3993	7	4089	7
xm	62,5175	2,5316	53,3500	1,2759	53,2760	1,3001
K =	0,01314	1,1E-05	0,01775	6E-07	0,01032	2,209E06
P(Kmin)	0,99345	1,00000	0,99937	1,00000	0,99972	1,00000

De notar que nesta medição, por existir uma ordem de grandeza elevada entre os valores observados para factor de transmissão, não foi possível traçar uma recta de calibração para toda a gama de valores, uma vez que os erros normalizados apresentados eram demasiado elevados. Neste caso, teve de se considerar duas rectas de calibração a cada comprimento de onda. Uma para valores de transmissão superiores a 10 %, outra para valores inferiores.

Tabela 4-12- Valores lidos e referência de factor de transmissão das amostras padrão e cálculo dos termos necessários para a obtenção das rectas de calibração

	550 nm		600 nm		650 nm	
	T_{cert}	$T_a(\lambda)$	T_{cert}	$T_a(\lambda)$	T_{cert}	$T_a(\lambda)$
HY93	91,3600	91,2660	91,3900	91,3455	91,4400	91,4159
HZ93	72,9500	72,7381	71,5300	71,3639	71,2700	71,1386
JA93	60,2200	59,9807	58,0200	57,7971	57,5500	57,3553
JB93	32,1600	32,0623	30,7400	30,6456	32,3300	32,2371
JC93	11,5100	11,5041	10,5300	10,5180	11,6200	11,6120
JD93	3,6900	3,6858	3,6000	3,6029	4,6200	4,6174
JE93	1,1340	1,1357	1,1000	1,1004	1,5450	1,5439
JF93	0,4010	0,4006	0,3860	0,3857	0,5880	0,5860
JG93	0,1482	0,1477	0,1417	0,1411	0,2331	0,2322
	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10	≥ 10	≤ 10
a1	0,99831	0,99882	0,99913	1,00100	0,99949	0,99971
a0	-0,03935	0,00073	0,06246	0,00070	0,06321	-0,00115
Correlação	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
Sy/x	0,09096	0,00187	0,09465	0,00006	0,08700	0,00066
S_(xi-xm)^2	4075	8	4140	8	3972	12
Xm	53,6400	1,3425	52,4420	1,3075	52,8420	1,7449
K =	0,00827	3,5E-06	0,00896	3,3E-09	0,00757	4,371E-07
P(Kmin)	0,99980	1,00000	0,99978	1,00000	0,99983	1,00000

Após definidas as rectas de calibração a cada comprimento de onda, pode-se aplicar à amostra em análise, neste caso amostra “JH93”, achando o real valor de factor de transmissão, Tr (%). Na tabela 4-18 apresenta-se também o valor da incerteza calculada anteriormente, $u_{T(\%)}$, a incerteza combinada, $u_{comb_T(\%)}$, o erro entre valor de factor de transmissão lido e real, $E / \%$ e ainda a incerteza expandida, $U_E / \%$.

Tabela 4-13- Cálculo do valor corrigido de factor de transmissão e incertezas associadas

λ (nm)	T (%)	Tr (%)	$u_{T(\%)}$	$u_{comb_T(\%)}$	$E / \%$	$U_E / \%$
400	90,8576	91,1487	0,0183	0,0840	-0,2910	0,0860
450	90,9731	91,2643	0,0183	0,0929	-0,2912	0,0947
500	91,0688	91,3600	0,0183	0,0715	-0,2913	0,0738
550	91,1389	91,4302	0,0183	0,0642	-0,2914	0,0668
600	91,2148	91,5063	0,0183	0,0678	-0,2915	0,0702
650	91,2875	91,5790	0,0183	0,0632	-0,2916	0,0658

Nas tabelas 4-19 e 4-20 apresenta-se os coeficientes da recta de calibração do espectrofotómetro.

Tabela 4-14- Coeficientes da recta de calibração

λ (nm)	400	450	500	550	600	650
HY93	91,19	91,26	91,30	91,36	91,39	91,44
HZ93	71,38	72,15	72,49	72,95	71,53	71,27
JA93	57,98	59,16	59,65	60,22	58,02	57,55
JB93	29,52	32,44	31,72	32,16	30,74	32,33
JC93	9,79	11,74	11,22	11,51	10,53	11,62
JD93	2,15	3,53	3,59	3,69	3,60	4,62
JE93	0,55	1,07	1,09	1,13	1,10	1,55
JF93	0,16	0,38	0,38	0,40	0,39	0,59
JG93	0,05	0,14	0,14	0,15	0,14	0,23
a1	0,9987	0,9979	0,9982	0,9983	0,9991	0,9995
a0	-0,1748	-0,0899	-0,0485	-0,0393	-0,0625	-0,0632
Correlação	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
Sy/x	0,1146	0,1332	0,1016	0,0910	0,0946	0,0870
$S_{(xi-xm)^2}$	2010,0801	3992,9844	4088,9985	4075,2982	4140,0051	3971,5575
xm	62,5175	53,3500	53,2760	53,6400	52,4420	52,8420
K =	0,0131	0,0178	0,0103	0,0083	0,0090	0,0076
P(Kmin)	0,9935	0,9994	0,9997	0,9998	0,9998	0,9998

Tabela 4-15- Coeficientes da recta de calibração

λ (nm)	400	450	500	550	600	650
HY93	0,2100	0,2101	0,2102	0,1893	0,1894	0,1895
HZ93	0,1644	0,1661	0,1669	0,1680	0,1647	0,1641
JA93	0,1335	0,1226	0,1236	0,1248	0,1336	0,1325
JB93	0,1020	0,1046	0,1023	0,1037	0,0991	0,1042
JC93	0,0496	0,0541	0,0517	0,0530	0,0509	0,0535
JD93	0,0134	0,0203	0,0207	0,0204	0,0207	0,0245
JE93	0,0056	0,0077	0,0076	0,0078	0,0076	0,0100
JF93	0,0018	0,0028	0,0030	0,0031	0,0030	0,0041
JG93	0,0006	0,0012	0,0012	0,0012	0,0012	0,0018

4.4 Validação das rectas de calibração

Aplicando o critério de validação da calibração a uma amostra em que o valor nominal do factor de transmissão é cerca de 30 %, JB93, temos a Tabela 4-21 de apresentação dos resultados e de cálculo do score correspondente, como definido na equação 3-55.

Tabela 4-16- Valores corrigidos das leituras da amostra JB93 e respectivo score

λ / nm	T / %	$u(T)$ / %	score
400	29,44	0,13	0,32
450	32,43	0,14	0,03
500	31,72	0,12	-0,01
550	32,15	0,14	0,01
600	30,73	0,17	0,01
650	32,31	0,08	0,06

Da análise dos resultados apresentados na Tabela 4-21 referente à amostra JB93, significativa do conjunto das amostras utilizadas neste trabalho, podemos deduzir que a recta de calibração construída fica validada.

4.5 Conclusão

Neste capítulo apresentou-se a análise para medições de factor de transmissão regular em amostras de configuração standard. Através do programa de aquisição de dados, podemos obter as grandezas necessárias ao cálculo do factor de transmissão. Após as medições e cálculo das suas médias e desvios padrão, podemos então calcular o factor de transmissão lido e a incerteza associada à medição. Este valor lido aparece na figura 4.2 representado a verde. Através da análise da figura 4.2, verifica-se que o valor de factor de transmissão lido ainda se encontra afastado do valor certificado, sendo necessário aplicar as rectas de calibração à amostra em análise. Assim, para definir as rectas de calibração, temos de calcular os valores lidos das amostras que definem as rectas de calibração. Após o cálculo dos factores de transmissão, vamos ter o valor lido das amostras, assim como, os valores padrões dessas mesmas amostras, podendo então definir as rectas de calibração.

Após definidas as rectas de calibração a cada comprimento de onda, pode-se aplicar à amostra em análise, representado a azul na figura 4.2. Como podemos verificar, o valor de factor de transmissão real, cálculo através da aplicação das rectas de calibração, apresenta um erro normalizado bastante inferior ao valor de factor de transmissão lido, garantindo assim uma boa aplicação das rectas de calibração.

5 Medições de factor de transmissão para tamanho de amostra superior

5.1 Objectivo

Com vista à optimização nas medições de factor de transmissão foi feito o estudo a amostras com forma geométrica diferente da standard, nestas vai ser utilizado um suporte diferente do usual, denominado suporte 2.

5.2 Descrição

Para a configuração utilizada em medições de factor de transmissão, uma das limitações era que, através do suporte standard, não era possível medir amostras com forma geométrica diferente da configuração usual. Para isso, foi realizado um estudo a um outro suporte de amostra, designado “suporte 2” que garante a medição para amostras de qualquer forma geométrica. No entanto para utilizar este tipo de suporte, temos de garantir que a configuração da interacção do feixe com a amostra seja igual à de amostras com a configuração original. Para este fim, um trabalho de orientação e alinhamento do suporte 2 foi necessário. O critério utilizado para o cumprimento do objectivo é que colocando a amostra para a configuração original e nesta nova configuração os resultados tem de ser iguais. Finalmente, uma boa utilização da montagem 2 é garantida pela utilização das rectas obtidas com as amostras adequadas a esta configuração.

Os parâmetros a usar na medição deverão ser os seguintes: largura espectral de banda de 5 nm, tempo de resposta do detector de aproximadamente 1 s, intervalo de dados de 5 nm e três ciclos por medição.

5.3 Montagem standard vs. Montagem 2

Lembramos que, na configuração original, daqui para adiante designada por configuração 1, a amostra tem um tamanho de 1 cm×7 cm, sendo colocado no suporte como mostra a figura 5.1. A figura 5.2 apresenta as amostras para as quais só é utilizada a montagem 2, apresentada na figura 5.3. Estas últimas amostras, têm de tamanho 8 cm×8 cm, podendo apresentar formas geométricas diferentes, designadas por tipo 2.



Figura 5.1- Amostras montagem de origem

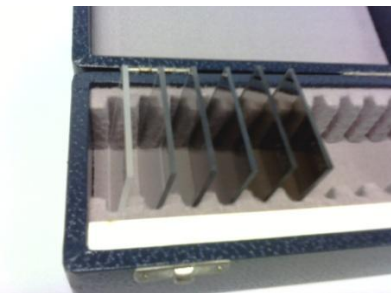


Figura 5.2- Amostras montagem 2



Figura 5.3- Montagem 2

Por construção do suporte-amostra da montagem, após colocação da amostras do tipo 2, os alinhamentos horizontal e vertical em relação ao feixe inicial é esperado ter sido perdido, prejudicando a configuração da interacção ocorrido na montagem 1 e portanto a comparação das medições, e portanto a definição da grandeza fotométrica, i.e. factor de transmissão regular. Em consequência, a garantia de compatibilidade dos resultados da montagem 2 com os resultados da configuração 1 é obtido pelo rigor de perpendicularidade do plano da amostra em relação ao feixe incidente na mesma distância da entrada deste feixe do compartimento amostra do espectrofotómetro.

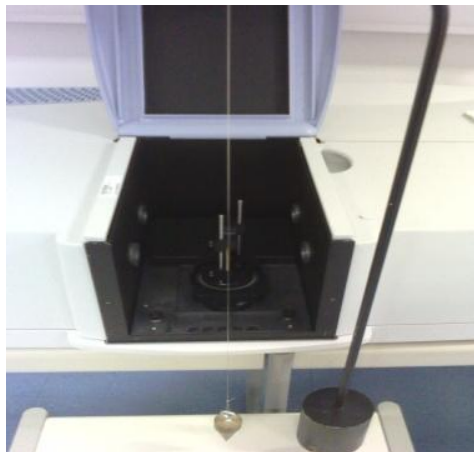


Figura 5.4- Alinhamento entre amostra e referência

5.4 Definir recta de calibração para as duas montagens

Com a metodologia apresentada em 3.3, determinamos rectas de calibração de factor de transmissão para a montagem 2, quer através de amostras standard quer do tipo 2. Através da análise ao erro normalizado, para a mesma amostra mas para aplicações de rectas diferentes, podemos verificar a que se adequa melhor a este tipo de medições. Verificando-se que para amostras do tipo 2, a que apresenta melhores resultados é através da aplicação de uma recta de calibração com amostras do tipo 2, como mostra a figura 5.5.

Lembramos que esta recta de calibração é deduzida da calibração do espectrofotómetro com a configuração da montagem 2.

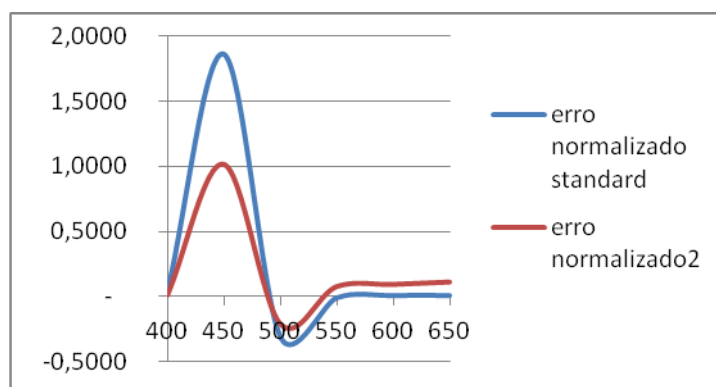


Figura 5.5 - Erro normalizado para calibração standard vs erro normalizado para calibração 2, para uma amostra do tipo 2

Esta calibração permitiu evidenciar os parâmetros da recta de calibração, utilizando amostras do tipo 2, representadas na tabela 6-1. Nestas as amostras utilizadas para as definir foram: AG06, AH06, AJ06, AK06, AM06, AL06.

Tabela 5-1- Coeficientes da recta calibração através da montagem 2

	T>10	T<10	T>10	T<10	T>10	T<10	T>10	T<10	T>10	T<10	T>10	T<10
	400		450		500		550		600		650	
a1	1,00174	1,002598	0,9919	1,004	0,99377	1,0065	0,99467	1,00716	0,9948	1,00879	0,9961	1,01047
a0	0,32272	0,008572	0,6578	0,0033	0,54214	-0,0012	0,47682	-0,00433	0,43787	-0,0107	0,3768	-0,0148
Correlação	1	0,999999	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Sy/x	0,05967	0,009137	0,1443	0,0055	0,12365	0,00659	0,07799	0,00197	0,08259	0,01375	0,0618	0,01662
S_(xi-xm)^2	1643,11	40,34571	1769	33,619	1841,06	29,776	1885,96	29,0944	1915,18	29,3867	1939,9	29,3916
xm	63,98	4,850667	63,79	4,4343	63,38	4,178	63,1367	4,09533	62,9967	4,06	62,88	4,018
K =	0,00356	8,35E-05	0,0208	3E-05	0,01529	4,3E-05	0,00608	3,9E-06	0,00682	0,00019	0,0038	0,00028
P(Kmin)	0,95242	0,99271	0,88528	0,99558	0,90159	0,99474	0,93784	0,99843	0,93418	0,98903	0,95073	0,98674

Os parâmetros da recta pertencentes a amostras do tipo 1 são representados na tabela 5-2. As amostras utilizadas para definir a recta foram: HY93, HZ93, JA93, JB93, JC93, JD93, JE93, JF93 e JG93.

Tabela 5-2- Coeficientes da recta calibração através da montagem 1.

	T>10	T<10	T>10	T<10	T>10	T<10	T>10	T<10	T>10	T<10	T>10	T<10
	400		450		500		550		600		650	
a1	0,999	0,998	0,998	0,999	0,998	0,998	0,998	0,999	0,999	1,001	0,999	1,000
a0	-0,175	-0,002	-0,090	-0,001	-0,048	0,001	-0,039	0,001	-0,062	-0,001	-0,063	-0,001
Correlação	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Sy/x	0,115	0,003	0,133	0,001	0,102	0,001	0,091	0,002	0,095	0,000	0,087	0,001
S_(xi-xm)^2	2010,080	68,226	3992,984	7,212	4088,999	7,446	4075,298	7,849	4140,005	7,522	3971,557	11,923
xm	62,518	2,532	53,350	1,276	53,276	1,300	53,640	1,342	52,442	1,308	52,842	1,745
K =	0,013	0,000	0,018	0,000	0,010	0,000	0,008	0,000	0,009	0,000	0,008	0,000
P(Kmin)	0,993	1,000	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

5.5 Conclusões

Neste capítulo procedeu-se ao estudo do suporte 2. Com este, verificou-se que era possível analisar amostras com forma geométrica diferente do standard. Contudo, para garantir boas medições, tem de se garantir que a configuração da interacção do feixe com a amostra seja igual à de amostras com a configuração original. Para este fim, um trabalho de orientação e alinhamento do suporte 2 é sempre necessário a cada medição. Finalmente, uma boa utilização da montagem 2 é garantida pela utilização das rectas obtidas com as amostras adequadas a esta configuração, sendo que deve-se utilizar rectas de calibração obtidas através de amostras de configuração 2.

6 Parâmetros de influência nas medições para reflexão

6.1 Objectivo

Com vista a optimização nas medições de factor de reflexão foi feito o estudo de vários parâmetros que influenciam as medições.

6.2 Descrição

Erros relativos espectrofotométricos são discutidos nesta secção de forma qualitativa.

Define-se como erro relativo de uma amostra como sendo,

$$E_r = \frac{(s - s')}{s'} \quad \text{Equação 6-1}$$

Onde,

E_r - erro relativo da amostra

s - valor calculado experimentalmente para amostra em medição

s' - valor referência da amostra em medição dado pelo certificado de certificação (NPL)

Para a configuração utilizada em medições de factor de reflexão, foi feito o estudo aos vários parâmetros de influência das medições. Como tal, influenciou-se parâmetros como o tamanho do feixe incidente amostra, nivelamento do nível zero de reflexão, as diferentes propriedades do white standard para o estudo de amostras em reflexão, a influência do operador, o número de réplicas por medição, o tipo de white standard utilizado com referência e ainda a variação da temperatura ou a não homogeneidade das amostras.

Todos eles são conhecidos por afectar o resultado da medição, embora em graus diferentes para diferentes instrumentos.

Nem todos os erros afectam todos os instrumentos, alguns deles afectam apenas a esfera integrada.

6.3 Tamanho do feixe incidente

Nesta configuração, através do suporte representado na figura 6.1, é possível diminuir o tamanho do feixe incidente na amostra irradiada, de forma a poder comparar as mesmas amostras apenas com tamanhos de feixe incidente diferentes. Nestas condições, os tamanhos dos feixes incidentes na amostra foram de 7 mm × 4 mm, neste trabalho denominado de feixe grande, e de 4 mm × 3mm para o tamanho de feixe pequeno.



Figura 6.1- Suporte de diminuição do feixe incidente

Para a amostra BN97_espelho verificamos que se o tamanho do feixe incidente na amostra for superior, a exactidão dos resultados vão ser também superiores como se pode verificar através

da análise da figura 6.2, onde se apresenta o valor do erro relativo da amostra com tamanho grande e pequeno em relação ao valor padrão fornecido pelo NPL.

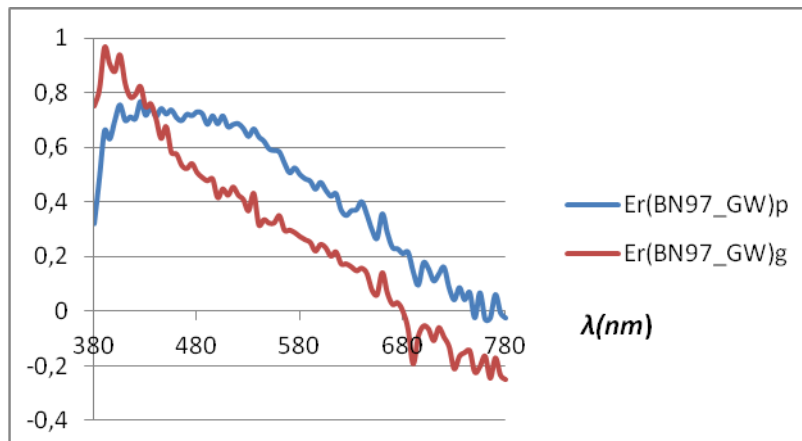


Figura 6.2- Erro associado à variação do tamanho do feixe.

6.4 Nível zero de reflexão

Luz parasita e ruído no detector vão produzir um sinal de nível zero incorrecto. Foi utilizado na medição uma armadilha que não reflecte nenhuma parte do feixe incidente e foi também utilizada uma caixa de cartão junto da porta da amostra de forma a garantir que nenhuma radiação parasita existente no laboratório chegue na amostra. Posteriormente a caixa foi ainda melhorada e verificado se havia alterações nas medições. A figura 6.3 apresenta os valores de erro relativo entre a amostra em estudo, com e sem caixa melhorada, com o valor padrão fornecido pelo NPL.

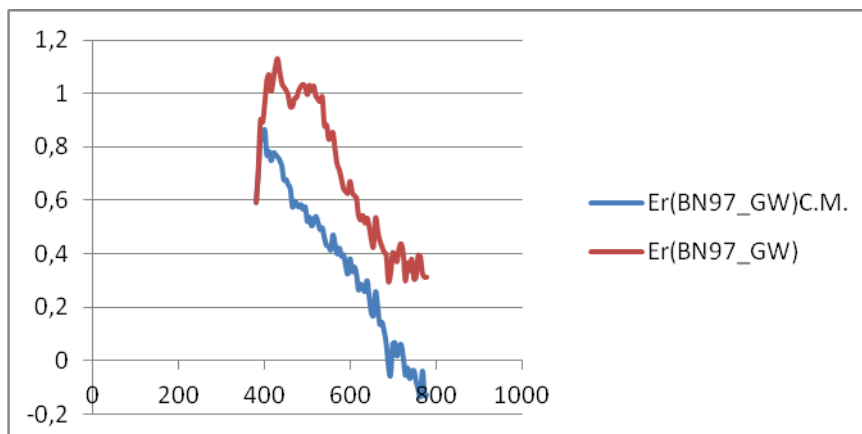


Figura 6.3-erro associado à melhoria da caixa utilizada

6.5 Diferentes propriedades do “white standard” para reflexão

Nesta secção apresenta-se o estudo realizado às propriedades do “white standard”. Nestes, utilizaram-se amostras mates ou brilhantes como factor de reflexão da amostra totalmente reflectora para a análise de amostras brilhantes ou mates. Através da análise aos erros relativos apresentados, conclui-se que é aconselhável utilizar “mattwhite”, (MW), para amostras mates e “glosswhite”, (GW), para amostras brilhantes.

Para a amostra BN97_espelho podemos verificar que, como a amostra é brilhante, os valores que apresentam maior exactidão vão ser os retirados com a amostra “glosswhite”.

A figura 6.4 representa o valor do erro relativo entre a amostra BN97 e valor padrão fornecido pelo NPL.

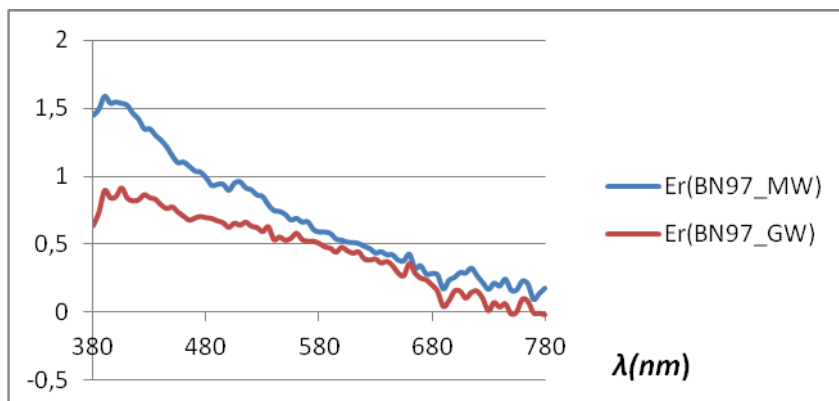


Figura 6.4- Erro associado mattwhite vs glosswhite

6.6 Operador

Erros associados ao operador também podem ser quantificados. As medições são realizadas mantendo as mesmas condições de geometria do feixe incidente da amostra e com o mesmo “whitestandard”. Os valores apresentados são erros relativos entre a amostra em estudo e o valor padrão fornecido pelo NPL.

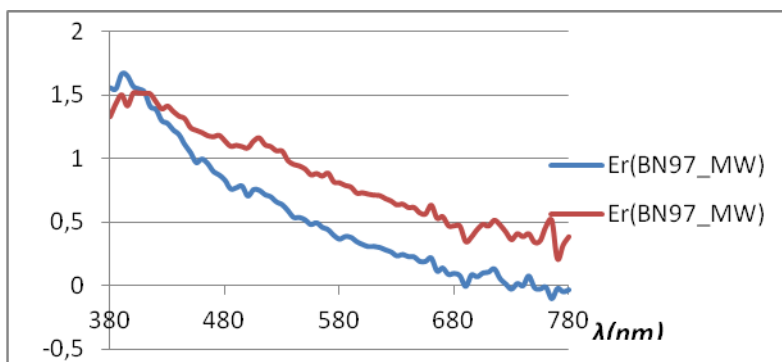


Figura 6.5- Erro associado ao operador “mattwhite”

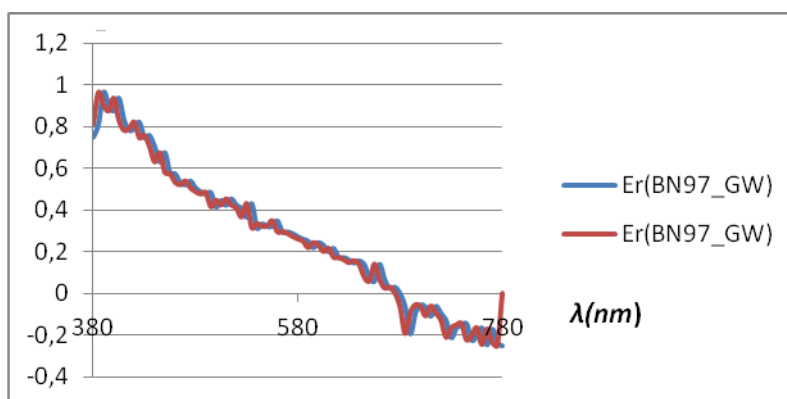


Figura 6.6- Erro associado ao operador “glosswhite”

6.7 Número de réplicas

O número de réplicas por medição vai influenciar a exactidão das medições. Para isso foi aumentado o número de réplicas, de 3 para 5 réplicas e quantificado o erro associado à medição. Os valores apresentados são erros relativos entre a amostra em estudo e o valor padrão fornecido pelo NPL.

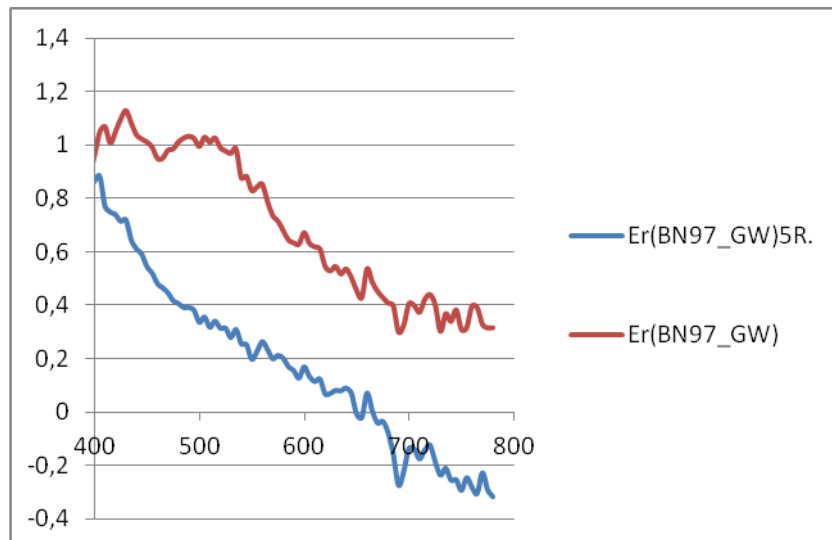


Figura 6.7- Erro associado ao aumento do número de réplicas

6.8 Amostra referência

Neste parâmetro foi feita uma nova medição alterando a amostra referência de mate para brilhante e quantificando o erro associado. Nesta medição, o objectivo era verificar se para amostras brilhantes, a utilização de amostras também brilhantes como referência, se produziria melhores resultados. Para amostras mates, o utilizado como referência é uma amostra 100% reflectora, formada do mesmo material que a esfera integrada. Os valores apresentados são erros relativos entre a amostra em estudo e o valor padrão fornecido pelo NPL.

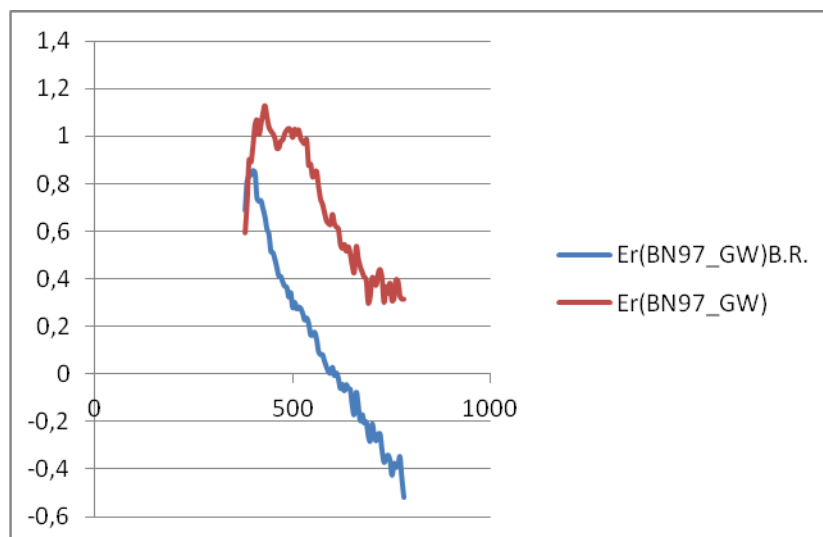


Figura 6.8 Erro associado à troca da amostra referência

6.9 Outras influências: variação da temperatura

É aconselhável que a diferença de temperatura entre a amostra e sala de medições não seja superior a 12°C. Para o tentar evitar as amostras são deixadas no laboratório no mínimo 24 horas antes que seja executada a medição.

É aconselhável também que quando se liga o espectrofotómetro, haja um tempo de aquecimento de toda a electrónica de forma a garantir exactidão das medições.

6.10 Outras influências: não homogeneidade das amostras

As superfícies das amostras não são 100% homogeneas, podem haver riscos, fissuras ou manchas capazes de influenciar as medições.

6.11 Conclusão

Apresenta-se, na forma da Tabela 6-1 as influências dos diferentes parâmetros sobre a exactidão fotométrica e sobre o erro relativo fotométrico para as amostras BN97_espelho, HV93_preto e HX93_branco.

Essas influências serão então tidas em conta no procedimento técnico de medição de factores de reflexão.

Tabela 6-1- conclusão de influências para factor de reflexão

Influência/amostra	BN97_espelho	HV93_preto	HX93_branco
Tamanho feixe grande	+	+	+
Tamanho feixe pequeno	-	-	+
100%Mattwhite	-	-	-
100%Glosswhite	+	+	+
Operador	=	=	=
Caixa melhorada	+	=	+
Referência brilhante	+	=	+
5 Réplicas	+	=	+

Através da análise da tabela 6-1, conclui-se que é aconselhável utilizar “mattwhite”, (MW), para amostras mates e “glosswhite”, (GW), para amostras brilhantes na definição da grandeza de factor de reflexão da amostra totalmente reflectora, $C(\lambda)$. Conclui-se também que através da melhoria da caixa que serve de protector da radiação incidente na zona da amostra, de um número superior de réplicas por medição e de um tamanho do feixe incidente na amostra grande, conduz a um melhor rigor nas medições de factor de reflexão regular.

7 Análise de uma amostra para factor de reflexão

7.1 Objectivo

Proceder a certificação de uma amostra para factor reflexão regular e aplicar a modelização do erro assumido por o instrumento de medição, através da aplicação de rectas de calibração.

7.2 Descrição

Nesta secção a montagem do espectrofotómetro é diferente da configuração standard, sendo utilizado um dispositivo que permite a instalação da esfera integrada.

Voltando à secção 6, devemos definir primeiro os parâmetros a utilizar neste tipo de medição. Aqui, vamos considerar o tamanho do feixe incidente como grande, vamos ter três réplicas a cada medição, foi utilizado uma armadilha que não reflecte nenhuma parte do feixe incidente e foi também utilizada uma caixa de cartão junto da porta da amostra de forma a garantir que nenhuma radiação parasita existente no laboratório chegue na amostra. Sendo a amostra brilhante vai ser utilizado uma amostra “glosswhite” para a amostra totalmente reflectora, $C(\lambda) = 100,00\%$. A amostra referência é também brilhante.

A amostra em análise é a amostra 1080, “espelho”. Os comprimentos de onda aqui analisados foram: 400, 450, 500, 550, 600 e 650 nm. As amostras utilizadas para definir as rectas de calibração foram as amostras HX93, PaleGrey, MidGrey, DifferenceGrey, DeepGrey, HV93, DeepBlue, BrightYellow, Red e Orange.

7.3 Análise da amostra 1080

Através da secção 3.3, podemos proceder a análise de cálculo de factor de reflexão regular para a amostra em estudo. Por meio do programa de aquisição de dados associado ao espectrofotómetro é possível ser executada a série de leituras para obtenção do factor de reflexão resultante, $\rho(\lambda)$. Neste trabalho as leituras foram repetidas três vezes e efectua-se a série nesta ordem: $Z_1(\lambda)$, $C_1(\lambda)$, $S(\lambda)$, $Z_2(\lambda)$, $C_2(\lambda)$.

Uns efeitos limitativos do espectrofotómetro são tidos em conta pelas medições de factores de reflexão em valores extremos desta grandeza. Para diminuir os efeitos da luz parasita e do ruído, ao valor de qualquer factor de reflexão medido, por exemplo o da amostra, $S(\lambda)$, é subtraído o valor do factor de reflexão do feixe – amostra com o porta – amostra ocupado por uma amostra totalmente opaca, correspondendo ao valor $Z(\lambda) \approx 0,00\%$. Os efeitos de não linearidade dos detectores são diminuídos pela divisão do factor de reflexão medido, por exemplo o da amostra, $S(\lambda)$, pelo valor de referência dos factores de reflexão, i.e. correspondendo ao valor do factor de reflexão, $C(\lambda) = 100,00\%$. Este último valor é a média dos $C_r(\lambda)$ medidos antes e depois da medição de $S(\lambda)$. Por meio do programa de aquisição de dados associado ao espectrofotómetro, é possível serem efectuadas leituras de factor de reflexão regular, cada uma, repetidas três vezes para a obtenção de factor de reflexão regular, $\rho(\lambda)$. Os valores $\rho^*(\lambda)$ certificados são dados pelo NPL e utilizados no cálculo $\rho(\lambda)$ através da equação 7-1.

$$\rho(\lambda) = \rho^*(\lambda) \times \frac{S(\lambda) - Z(\lambda)}{C(\lambda) - Z(\lambda)} \quad \text{Equação 7-1}$$

Onde,

$\rho^*(\lambda)$ – Valor de factor de reflectância, fornecido pelo certificado de calibração da amostra totalmente reflectora.

$S(\lambda)$ – Valor médio das medições do factor de reflectância da amostra.

$Z(\lambda)$ – Valor médio das medições do factor de reflectância de uma amostra não reflectora.

$C(\lambda)$ – Valor médio das medições do factor de reflectância da totalmente reflectora.

Das repetições das leituras podemos obter valores médios a partir da expressão de $\rho(C(\lambda), Z(\lambda))$ e $S(\lambda)$. Os desvios padrão de cada leitura correspondem a uma estimativa estatística da incerteza-padrão das respectivas grandezas. Trata-se da incerteza padrão de repetibilidade. Seguindo a ordem de medições, para o primeiro dia os valores medidos das grandezas $Z(\lambda)$, $C(\lambda)$, $S(\lambda)$ assim como as suas médias e incerteza-padrão vêm representadas nas tabelas seguintes.

Tabela 7-1-- Valores de reflexão da linha de base, $Z(\lambda) \approx 0,00\%$

λ / nm	$Z_{1,1}(\lambda)$	$Z_{1,2}(\lambda)$	$Z_{1,3}(\lambda)$	$Z_1(\lambda)$	$s_1 / \%$	$Z_{2,1}(\lambda)$	$Z_{2,2}(\lambda)$	$Z_{2,3}(\lambda)$	$Z_2(\lambda)$	$s_2 / \%$	$Z(\lambda)$	$s_m / \%$
750	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,02
700	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,02
650	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,02
600	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,02
550	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,02
500	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,02
450	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05	0,05	0,02
400	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,02

Tabela 7-2- Valores de reflexão da linha de base, $C(\lambda) = 100,00 \%$

λ / nm	$C_{1,1}(\lambda)$	$C_{1,2}(\lambda)$	$C_{1,3}(\lambda)$	$C_1(\lambda)$	$s_1 / \%$	$C_{2,1}(\lambda)$	$C_{2,2}(\lambda)$	$C_{2,3}(\lambda)$	$C_2(\lambda)$	$s_2 / \%$	$C(\lambda)$	$s_m / \%$
750	91,74	91,78	91,76	91,76	0,02	91,74	91,78	91,76	91,76	0,02	91,76	0,02
700	91,45	91,45	91,44	91,45	0,01	91,45	91,45	91,44	91,45	0,01	91,45	0,01
650	90,80	90,79	90,79	90,79	0,01	90,80	90,79	90,79	90,79	0,01	90,79	0,01
600	90,55	90,55	90,54	90,55	0,01	90,55	90,55	90,54	90,55	0,01	90,55	0,01
550	91,01	90,99	91,00	91,00	0,01	91,01	90,99	91,00	91,00	0,01	91,00	0,01
500	90,67	90,70	90,68	90,68	0,02	90,67	90,70	90,68	90,68	0,02	90,68	0,02
450	88,04	88,00	88,04	88,03	0,02	88,04	88,00	88,04	88,03	0,02	88,03	0,02
400	81,93	81,98	81,97	81,96	0,02	81,93	81,98	81,97	81,96	0,02	81,96	0,02

Tabela 7-3- Valores de reflexão e dispersão da amostra 1080, $s(\lambda)$

λ / nm	$S_1(\lambda)$	$S_2(\lambda)$	$S_3(\lambda)$	$S(\lambda)$	$s_1 / \%$
750	90,30	90,33	90,29	90,31	0,02
700	92,94	92,92	92,90	92,92	0,02
650	94,73	94,76	94,71	94,73	0,02
600	95,87	95,86	95,93	95,89	0,04
550	96,56	96,55	96,56	96,56	0,01
500	96,74	96,76	96,76	96,75	0,01
450	96,13	96,12	96,12	96,12	0,01
400	92,12	92,18	92,14	92,15	0,03

Neste tipo de configuração vamos necessitar dos valores certificados para a amostra, $\rho^*(\lambda)$, de forma a poder calcular o valor de factor de reflexão através da equação 7-1.

Tabela 7-4- Valores certificados pelo NPL para a amostra 100%glossywhitee incerteza associada

λ / nm	ρ^* / %	$u(\rho^*)$ %
750	91,26	0,19
700	90,99	0,19
650	90,27	0,19
600	90,01	0,19
550	90,51	0,19
500	90,18	0,19
450	87,45	0,27
400	81,27	0,55

O valor de factor de reflexão e da dispersão resultante, ρ e $u(\rho)$, são dados pelas equações 7-1 e 7-2.

O cálculo da incerteza-padrão associada a factor de reflexão regular, vem demonstrada na secção 3.3 e vem dada por:

$$u(\rho) = \frac{\rho^*}{(c-z)^2} \sqrt{u^2(s) + \left(\frac{(c-s)}{(c-z)}\right)^2 \times u^2(z) + \frac{(s-z)^2}{(\rho^*)^2} \times u^2(\rho^*) + \left(\frac{(\rho)}{(\rho^*)}\right)^2 \times u^2(c)} \quad \text{Equação 7-2}$$

Onde,

$u(s)$ - Incerteza associada a $S(\lambda)$

$u(c)$ - Incerteza associada a $C(\lambda)$

$u(z)$ - Incerteza associada a $Z(\lambda)$

$u(\rho^*)$ - Incerteza associada a $\rho^*(\lambda)$

Tabela 7-5- Valor resultante de factor de reflexão e dispersão resultante, $\rho(\lambda)$ e $u(\rho)$

λ / nm	ρ %	$u(\rho)$ / %
750	89,82	0,18
700	92,45	0,19
650	94,19	0,19
600	95,42	0,20
550	96,04	0,20
500	96,22	0,20
450	95,50	0,29
400	91,38	0,62

As medições de factor de reflexão são sempre efectuadas em dois momentos diferentes, como tal, retoma-se a ordem de medição: $Z_1(\lambda)$, $C_1(\lambda)$, $S(\lambda)$, $Z_2(\lambda)$, $C_2(\lambda)$. Assim para o segundo dia de medições, os valores das grandezas medidas vêm representados nas tabelas seguintes.

Tabela 7-6--- Valores de reflexão da linha de base, $Z(\lambda) \approx 0,00\%$

λ / nm	$Z_{1,1}(\lambda)$	$Z_{1,2}(\lambda)$	$Z_{1,3}(\lambda)$	$Z_1(\lambda)$	$s_1 / \%$	$Z_{2,1}(\lambda)$	$Z_{2,2}(\lambda)$	$Z_{2,3}(\lambda)$	$Z_2(\lambda)$	$s_2 / \%$	$Z(\lambda)$	$s_m / \%$
750	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,03	0,00
700	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	0,03	0,00
650	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	0,03	0,00
600	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	0,03	0,00
550	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	0,03	0,00
500	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	0,03	0,00
450	0,02	0,02	0,03	0,02	0,00	0,04	0,04	0,04	0,04	0,00	0,03	0,00
400	0,02	0,02	0,02	0,02	0,00	0,03	0,03	0,03	0,03	0,00	0,02	0,00

Tabela 7-7- Valores de reflexão da linha de base, $C(\lambda) = 100,00 \%$

λ / nm	$C_{1,1}(\lambda)$	$C_{1,2}(\lambda)$	$C_{1,3}(\lambda)$	$C_1(\lambda)$	$s_1 / \%$	$C_{2,1}(\lambda)$	$C_{2,2}(\lambda)$	$C_{2,3}(\lambda)$	$C_2(\lambda)$	$s_2 / \%$	$C(\lambda)$	$s_m / \%$
750	91,83	91,87	91,88	91,86	0,02	91,83	91,87	91,88	91,86	0,02	61,25	0,02
700	91,52	91,54	91,51	91,52	0,02	91,52	91,54	91,51	91,52	0,02	61,02	0,02
650	90,83	90,81	90,81	90,82	0,01	90,83	90,81	90,81	90,82	0,01	60,55	0,01
600	90,61	90,62	90,63	90,62	0,01	90,61	90,62	90,63	90,62	0,01	60,42	0,01
550	91,02	91,03	91,04	91,03	0,01	91,02	91,03	91,04	91,03	0,01	60,69	0,01
500	90,72	90,72	90,74	90,73	0,01	90,72	90,72	90,74	90,73	0,01	60,49	0,01
450	88,10	88,09	88,13	88,11	0,02	88,10	88,09	88,13	88,11	0,02	58,75	0,02
400	82,01	82,01	81,98	82,00	0,02	82,01	82,01	81,98	82,00	0,02	54,67	0,02

Tabela 7-8 Valores de reflexão e dispersão da amostra 1080, $s(\lambda)$

λ / nm	$S_1(\lambda)$	$S_2(\lambda)$	$S_3(\lambda)$	$S(\lambda)$	$s_1 / \%$
750	90,46	90,45	90,48	90,47	0,01
700	93,08	93,08	93,09	93,08	0,01
650	94,85	94,86	94,86	94,86	0,00
600	96,01	96,05	96,04	96,03	0,02
550	96,69	96,70	96,68	96,69	0,01
500	96,89	96,91	96,88	96,89	0,02
450	96,32	96,30	96,34	96,32	0,02
400	92,36	92,39	92,34	92,37	0,03

Mais uma vez, através da equação 7-1 e 7-2 podemos calcular os valores de factor de reflexão e dispersão resultante, tomando em conta na tabela 7-9.

Tabela 7-9- Valor resultante de factor de reflexão e dispersão resultante

λ / nm	ρ %	$u(\rho)$ / %
750	89,88	0,18
700	92,54	0,19
650	94,29	0,19
600	95,48	0,20
550	96,14	0,20
500	96,31	0,20
450	95,61	0,29
400	91,55	0,62

Podemos então calcular o valor de factor reflexão e da dispersão sobre os dois dias de medição. Ao repetir as séries de leituras num outro dia, as condições de medição tornam condições de reprodutibilidade.

Tabela 7-10- Valor de factor de reflexão e dispersão resultante dos dois dias de medição

λ / nm	ρ / %	sr / %	SM / %	SR / %
750	89,85	0,18	0,00	0,15
700	92,50	0,19	0,00	0,15
650	94,24	0,19	0,00	0,16
600	95,45	0,20	0,00	0,16
550	96,09	0,20	0,00	0,16
500	96,26	0,20	0,00	0,16
450	95,55	0,29	0,01	0,24
400	91,46	0,62	0,01	0,51

Na tabela 7-10, apresenta-se o valor de factor de reflexão, a incerteza devido à repetibilidade, a incerteza devido à reprodutibilidade e a incerteza resultante do tipo A. Como próximo passo temos de calcular as incertezas do tipo B.

As especificações técnicas do fabricante do espectrofotómetro respeitantes à exactidão fotométrica, à não linearidade dos detectores e à luz parasita permitem deduzir a componente de incerteza devido a grandezas fotométricas através da equação 7-3.

$$u_B^2(\rho_a) = \sqrt{u_\lambda^2(\rho) + u_{\text{ex.fot.}}^2(\rho) + u_{\text{n.lin.}}^2(\rho) + u_{\text{luz.par.}}^2(\rho)} \quad \text{Equação 7-3}$$

a) Componente de incerteza devido a λ , $u_\lambda(\rho)$.

Componente de incerteza de ρ devida à $u(\lambda)$, determinada através da equação 7-4.

$$u(\rho) = \frac{(\rho_2 - \rho_1)}{(\lambda_2 - \lambda_1)} \times u(\lambda) \quad \text{Equação 7-4}$$

b) Componente de incerteza devido à exactidão fotométrica, $u_{\text{ex.fot.}}(\rho)$.

Componente de incerteza de ρ calculada através de interpolação linear, descrita na equação 7-5.

$$u(\rho) = \rho \times \ln(10) \times u(A) \quad \text{Equação 7-5}$$

c) Componente de incerteza devida à não linearidade,

Componente de incerteza de ρ calculada através de interpolação linear, descrita na equação 7-6.

$$u(\rho) = \rho \times \ln(10) \times u(A)$$

Equação 7-6

d) Componente de incerteza devida à luz parasita, $u_{\text{luz par.}}^2(\rho)$.

Componente de incerteza de ρ calculada através de interpolação linear, descrita na equação 7-7.

$$u(\rho) = s(\rho) \times (12)^{-1/2}$$

Equação 7-7

Assim, podemos calcular as incertezas do tipo B, através da equação 7-3, representadas na tabela 7-11.

Tabela 7-11- Cálculo das incertezas do tipo B

λ / nm	ρ / %	$u_{\lambda}^2(\rho_a)$	$u_{\text{ex.fot.}}^2(\rho_a)$	$u_{\text{n.lin.}}^2(\rho_a)$	$u_{\text{luz par.}}^2(\rho_a)$
750	89,85	0,00	0,01	0,01	0,00
700	92,50	0,00	0,01	0,01	0,00
650	94,24	0,00	0,01	0,01	0,00
600	95,45	0,00	0,01	0,01	0,00
550	96,09	0,00	0,01	0,01	0,00
500	96,26	0,00	0,01	0,01	0,00
450	95,55	0,00	0,01	0,01	0,00
400	91,46	0,01	0,01	0,01	0,00

Como resultante, vem o valor lido da amostra e a sua incerteza associada, sendo esta dada pela equação 7-8.

$$u(\rho_a) = \sqrt{u_A^2(\rho_a) + u_B^2(\rho_a)}$$

Equação 7-8

Tabela 7-12- Valor lido de factor de reflexão e dispersão resultante

λ / nm	ρ %	$u(\rho)$ / %
750	89,85	0,15
700	92,50	0,15
650	94,24	0,16
600	95,45	0,16
550	96,09	0,16
500	96,26	0,16
450	95,55	0,24
400	91,46	0,51

Após o cálculo do valor lido de factor de reflexão das amostras em análise, estamos em condições de definir a recta de calibração a aplicar. Nestas utilizou-se as amostras HV93, HX93, Pale Grey, Mid Grey, difference Grey, Deep Grey, deep Blue, Bright Yellow, Red e Orange como amostras padrão e os seus valores lidos foram calculados da mesma forma que a amostra 1080, seguindo a sequência de medições de factores de reflexão: $Z_1(\lambda)$, $C_1(\lambda)$, $S(\lambda)$, $Z_2(\lambda)$ e $C_2(\lambda)$. Como tal, vamos ter o valor lido das amostras, assim como os valores padrões dessas mesmas amostras, podendo então definir as rectas de calibração.

Através da secção 3.3, apresentam-se os termos úteis para o cálculo da recta de calibração, que se descreve através da equação 7-9.

$$e(\lambda) = a_0 + a_1 \rho(\lambda)$$

Equação 7-9

Onde,

$$a_1 = \frac{\text{cov}(T_a(\lambda); e(\lambda))}{v(\rho(\lambda))} \quad \text{Equação 7-10}$$

$$a_0 = e(\lambda) - a_1 \rho_*(\lambda) \quad \text{Equação 7-11}$$

Tabela 7-13- Valores lidos e reflexão de factor de reflectância das amostras padrão necessários para a obtenção das rectas de calibração

	ρ_{cert}	ρ_{lido}	ρ_{cert}	ρ_{lido}	ρ_{cert}	ρ_{lido}	ρ_{cert}	ρ_{lido}
λ/nm	400		450		500		550	
HX93					90,25	90,18	90,72	90,62
PALE GREY	61,89	61,59	64,33	64,01	64,51	64,24	64,82	64,50
MID GREY					28,47	28,16	29,19	28,82
DIFFERENCE GREY	25,57	25,02	27,76	27,53	29,48	29,15	29,93	29,60
DEEP GREY	9,12	8,59	8,97	8,52	8,97	8,59	9,31	8,93
HV93	5,5	4,86	5,33	4,88	5,09	4,76	5,02	4,68
DEEP BLUE					5,81	5,49	5,58	5,26
BRIGHT YELLOW	6,58	6,02	7,9	7,87				
RED	8,18	7,42	8,02	7,43	7,92	7,49	8,63	8,19
ORANGE	10,14	9,61	10,26	9,88	10,58	10,34		

Tabela 7-14 Valores lidos e referência de factor de reflexão das amostras padrão necessários para a obtenção das rectas de calibração

	ρ_{cert}	ρ_{lido}	ρ_{cert}	ρ_{lido}	ρ_{cert}	ρ_{lido}	ρ_{cert}	ρ_{lido}
λ/nm	600		650		700		750	
HX93	90,53	90,62	90,79	90,58	91,32	91,01		
PALE GREY	64,29	64,08	64,32	64,00	64,61	64,17		
MID GREY	28,72	28,38	28,66	28,27	29,12	28,73		
DIFFERENCE GREY	28,86	28,55	28,7	28,29	29,63	29,26	29,27	29,08
DEEP GREY	8,81	8,49	9,01	8,65				
HV93	4,78	4,43	4,83	4,44			8,14	7,68
DEEP BLUE	5,02	4,72	5,03	4,71				
BRIGHT YELLOW			82,1	82,00	83,81	83,80	84,28	84,45
ORANGE					83,02	82,93	84,76	84,75

De notar que, as amostras utilizadas para definir as rectas de calibração, apenas se contou com intervalo em comprimento de onda, para valores onde o declive da amostra não fosse bastante acentuado, considerando apenas zonas da amostra onde não houvesse variações bruscas de factor de reflexão.

Tabela 7-15- Cálculo das rectas de calibração

	400	450	500	550	600	650	700	750
$a_1 =$	1,0055	1,0016	1,0026	1,0025	1,0042	1,0024	1,0040	1,0065
$a_0 / \% =$	-0,6521	-0,3809	-0,3715	-0,4003	-0,3902	-0,4052	-0,5200	-0,4586
Correlação	0,99999	0,99997	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	0,99999	1,00000
$S_{y/x} / \% =$	0,08438	0,19342	0,06540	0,06411	0,07817	0,07243	0,15568	0,11292
$S_{(xi-xm)^2} / (\%^2) =$	2507	2739	7296	7004	6489	8615	3898	4555
$xm / \% =$	18,1400	18,9386	27,8978	30,4000	33,0014	39,1800	63,5850	51,6125
$K / (\%^2) =$	0,0071	0,0374	0,0043	0,0041	0,0061	0,0052	0,0242	0,0128
$P(Kmin) =$	1,00000	0,99999	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	0,99993	0,99364

Após definidas as rectas de calibração a cada comprimento de onda, pode-se aplicar à amostra em análise, neste caso amostra 1080, achando o real valor de factor de reflexão, ρ_r (%). Nesta tabela apresenta-se também o valor da incerteza calculada anteriormente, $u(\rho)$, a incerteza combinada, $u_{comb}(\rho)$, o erro entre valor de factor de reflectância lido e real, $E(\%)$ e ainda a incerteza expandida, $U_E\%$.

Tabela 7-16- Cálculo do valor real de factor de reflexão e incertezas associadas

λ / nm	$\rho_l / \%$	$\rho_r / \%$	$u_{\rho} / \%$	$U_{comb_ \rho} / \%$	$E / \%$	$U_E / \%$
750	89,85	89,72	0,15	0,17	0,12	0,23
700	92,50	92,65	0,16	0,18	-0,15	0,24
650	94,24	94,42	0,16	0,17	-0,18	0,23
600	95,45	95,44	0,16	0,18	0,01	0,24
550	96,09	96,25	0,16	0,17	-0,16	0,24
500	96,26	96,38	0,16	0,17	-0,12	0,24
450	95,55	95,78	0,24	0,38	-0,23	0,45
400	91,46	91,61	0,51	0,52	-0,15	0,73

Nas tabelas 7-17 e 7-18 apresenta-se os coeficientes da recta de calibração do espectrofotómetro.

Tabela 7-17- Coeficientes das rectas de calibração

λ (nm)	400	450	500	550	600	650	700	750
ρ (HX93)v	86,60	88,82	90,25	90,72	90,53	90,79	91,32	90,97
ρ (PALE GREY)v	61,89	64,33	64,51	64,82	64,29	64,32	64,61	63,60
ρ (MID GREY)v	27,30	28,82	28,47	29,19	28,72	28,66	29,12	28,58
ρ (DIFFERENCE GREY)v	25,57	27,76	29,48	29,93	28,86	28,70	29,63	29,27
ρ (DEEP GREY)v	9,12	9,02	8,97	9,31	8,81	9,01	11,87	19,35
ρ (HV93)v	5,50	5,33	5,09	5,02	4,78	4,83	5,71	8,14
ρ (DEEP BLUE)v	18,5	11,28	5,81	5,58	5,02	5,03	9,32	50,48
ρ (BRIGHT YELLOW)v	6,58	7,9	32,54	72,94	79,17	82,1	83,81	84,28
ρ (RED)v	8,18	8,02	7,92	8,63	22,45	65,73	76,34	80,17
ρ (ORANGE)v	10,14	10,26	10,58	24,01	72	79,66	83,02	84,76
a1	1,0055	1,0016	1,0026	1,0025	1,0042	1,0024	1,0039638	1,0065
a0	-0,6521	-0,3809	-0,3715	-0,4003	-0,3902	-0,4052	-0,519962	0,4586
Correlação	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999877	1
Sy/x	0,0844	0,1934	0,0654	0,0641	0,0782	0,0724	0,1556755	0,1129
S _{(xi-xm)^2}	2507,2326	2739,1479	7296,4278	7003,8216	6488,6279	8614,6128	3897,8290	4555
xm	18,1400	18,9386	27,8978	30,4000	33,0014	39,1800	63,5850	51,613
K =	0,0071	0,0374	0,0043	0,0041	0,0061	0,0052	0,0242	0,0128
P(Kmin)	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9999	0,9936

Tabela 7-18- Coeficientes das rectas de calibração

λ (nm)	400	450	500	550	600	650	700	750
ρ (HX93)v	0,1994	0,2045	0,2078	0,1880	0,1876	0,1881	0,1892	0,1885
ρ (PALE GREY)v	0,1425	0,1481	0,1485	0,1493	0,1480	0,1481	0,1339	0,1318
ρ (MID GREY)v	0,0629	0,0597	0,0590	0,0605	0,0661	0,0660	0,0603	0,0592
ρ (DIFFERENCE GREY)v	0,0883	0,0895	0,0950	0,0965	0,0930	0,0925	0,0614	0,0607
ρ (DEEP GREY)v	0,0462	0,0415	0,0413	0,0429	0,0426	0,0415	0,0246	0,0401
ρ (HV93)v	0,0342	0,0307	0,0293	0,0277	0,0275	0,0256	0,0118	0,0169

Por último, apresenta-se os valores de factor de reflexão e a incerteza expandida para a amostra 1080.

Tabela 7-19- Representação final dos dados de aquisição.

Comprimento de onda / nm	Factor de reflexão real / %	Incerteza expandida / %
400,00	91,61	0,34
450,00	95,78	0,35
500,00	96,38	0,34
550,00	96,25	0,34
600,00	95,44	0,35
635,00	94,83	0,34
650,00	94,42	0,33
700,00	92,65	0,18
750,00	89,72	0,35

Podemos então representar graficamente o valor real de factor de reflexão da amostra em análise.

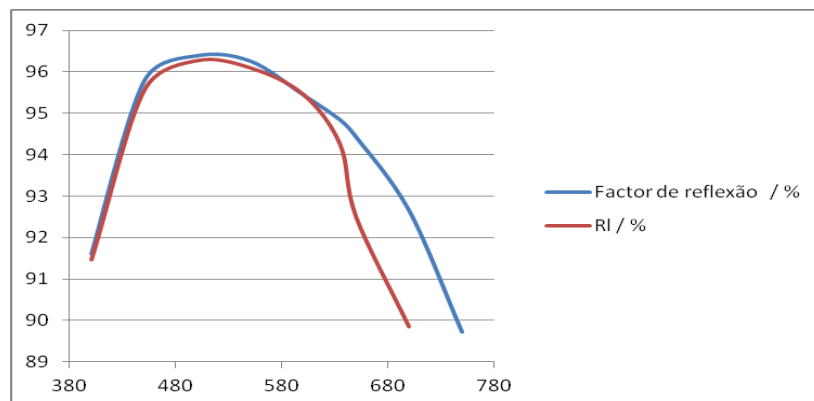


Figura 7.1- Representação gráfica da amostra 1080.

7.4 Validação das rectas de calibração

Aplicando o critério de validação da calibração a uma amostra em que o valor nominal do factor de transmissão é cerca de 60 %, temos a Tabela 7-20 de apresentação dos resultados e de cálculo do score correspondente, como definido na equação 3-55.

Tabela 7-20- Valores corrigidos das leituras da amostra e respectivo score

λ / nm	T / %	$u(T)$ / %	score
400	61,90	0,22	-0,03
450	64,30	0,23	0,09
500	64,44	0,08	0,31
550	64,74	0,08	0,38
600	64,20	0,09	0,43
650	64,25	0,08	0,30

Da análise dos resultados apresentados na Tabela 4-21 referente à amostra JB93, significativa do conjunto das amostras utilizadas neste trabalho, podemos deduzir que a recta de calibração construída fica validada.

7.5 Conclusão

Neste capítulo apresentou-se a análise para medições de factor de reflexão regular. Através do programa de aquisição de dados, podemos obter as grandezas necessárias ao cálculo do factor de reflexão tendo em conta os parâmetros a utilizar neste tipo de medição. Aqui, o tamanho do feixe incidente considerado foi de dimensões grandes, vamos ter três réplicas a cada medição, foi utilizada uma armadilha que não reflecte nenhuma parte do feixe incidente e foi também utilizada uma caixa de cartão junto da porta da amostra de forma a garantir que nenhuma radiação parasita existente no laboratório chegue na amostra. Após as medições e cálculo das suas médias e desvios padrão, podemos então calcular o factor de reflexão lido e a incerteza associada à medição. Este valor lido aparece na figura 7.1 representado a vermelho. Para definir as rectas de calibração, foram utilizadas amostras HX93, PaleGrey, MidGrey, DifferenceGrey, DeepGrey, HV93, DeepBlue, BrightYellow, Red e Orange.

Após o cálculo dos factores de reflexão, vamos ter o valor lido das amostras, assim como, os valores padrões dessas mesmas amostras, podendo então definir as rectas de calibração.

Após definidas as rectas de calibração a cada comprimento de onda, pode-se aplicar à amostra em análise, representado a azul na figura 7.1. Como podemos verificar através da figura para comprimentos de onda mais elevados, após a calibração, a amostra verifica valores de reflexão regular superiores aos valores lidos.

8 Conclusão

São várias as razões para utilizar instrumentos calibrados, entre elas, assegurar leituras consistentes com outras medições, determinar a exactidão das leituras e estabelecer a fiabilidade do instrumento. Esta calibração exige o levantamento e determinação das características metrológicas do instrumento de medição que foi desenvolvida ao longo deste trabalho.

O contributo mais importante da Dissertação foi a elaboração de uma metodologia para medições de espectrofotometria nos modos de transmissão e de reflexão regular. A metodologia desenvolvida e validada baseou-se no método de amostragem. As amostras utilizadas são de vidro, cerâmica de tamanhos variados.

Nesta tese, apresentou-se uma abordagem estatística por incerteza, segundo os guias internacionais de estimativa de incerteza, baseados sobre um modelo de medição utilizado. Esta abordagem considera componentes de incerteza de tipo estatístico, chamada de tipo A, e de tipo não estatístico, de tipo B. Em particular, esta última, apoiada por normas internacionalmente reconhecidas do domínio da espectrofotometria ou publicações científicas relevantes, chegou-se a uma expressão da incerteza-padrão analítica resultante, em função das grandezas de entrada.

Por outro lado, a dedução de uma recta de calibração do certificado de calibração do espectrofotómetro em modo de transmissão como de reflexão, permitiu corrigir as leituras obtidas com o instrumento de medição aqui estudado com as amostras usuais. Com a utilização desta correcção, foi também introduzida a estimativa de incerteza que está tomada em conta, considerando a recta de calibração como um modelo de medição.

Também foram consideradas as mesmas abordagens e metodologias para a medição das grandezas de interesse com amostras do mesmo grau de regularidade mas de tamanho maior. Foi assim necessário adaptar e otimizar um acessório do espectrofotómetro para essas medições. Esta parte do trabalho aqui apresentada foi validada pela utilização, nos dois tipos de montagem de amostras “usuais”, e estimativa de um “erro normalizado”, cujo valor foi encarado como critério da compatibilidade das duas montagens. A novidade do trabalho evidenciou-se também pela realização de medições de grandezas fotométricas de interesse para tamanho de amostra diferentes.

O estudo incluiu aplicações concretas de serviços efectuados no Laboratório do IPQ. Outras aplicações possíveis seriam o estudo de filtros de opacímetros para factor de transmissão, cujas especificações metrológicas estão abrangidas pelo Controlo Metrológico de opacímetros. A determinação do factor de brilho é também uma solicitação frequente das indústrias para factor de reflexão. O estudo pode ser estendido a amostras menos regulares do que as aqui consideradas, como amostras de superfícies mais rugosas, tendo como objectivo a medição de grandezas fotométricas diferentes.

9 Bibliografia utilizada

- [1]- Mário Ferreira Alves ,ABC da metrologia industrial, 2ª edição, ISEP, 2003
- [2]- Metrologia em síntese, Instituto Português da Qualidade, 2001.
- [3] - Teixeira Dias, José J. C, Espectroscopia molecular, Fundamentos, Métodos e Aplicações, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986
- [4] - Consultado em <http://educação.uol.com.br>
- [5] - Procedimento técnico de calibração de filtros com espectrofotómetro padrão, Liliana Matos Eusébio
- [6]- Norma estado unidense, ASTM E179, selection of geometric conditions for measurement of reflection and transmission properties of materials.
- [7] -Instituto Português da Qualidade, *Guia para a expressão da incerteza de Medição nos Laboratórios de Calibração*, 2ª Ed., Dezembro 2005, ISBN 972-95341-9-5
- [8] - Vocabulário Internacional de Metrologia, Termos Fundamentais e Gerais
- [9]-GUM, ISO/IEC Guide 98: 1993
- [10] – Consultado em <http://www.perkinelmer.com>
- [11] - Skoog, Douglas A.; Holler, F. James; Nieman, Timothy A.; Princípios de Análise Instrumental, Cap.7-13, 5ªEdição,Bookman, 2002
- [12] -<http://www.lip.pt/experiments/trc/telescopio/telescop1.html>
- [13] - Manual de Utilização do espectrofotómetro Lambda950 (Perkin Elmer),
- [14]- NPL, Certification of Calibration, Nine Neutral-Density Glass Filters

10 Bibliografia revista

- [1] - Ferreira, Mário, óptica e fotónica, edições Lidel, 2004
- [2] - "Calibrações em Espectrofotometria no IPQ", O. Pellegrino, L. Eusébio, Actas da 2ª Conferência Nacional da SPMet, Sociedade Portuguesa de Metrologia, 2007
- [3]- Publicação E 903 – 82 “Standard test method for solar absorptance, reflectance, and transmittance of materials using integrating spheres”.
- [4] - Norma Portuguesa NP 2626-845, “Vocabulário Electrotécnico Internacional, Capítulo 845: Iluminação”, 1994
- [5] - Norme Française NF C 01-845, 1989
- [6] -Vocabulaire International de l'Éclairage, CIE Publ. No. 17.4 / Vocabulaire Électrotechnique International Publication 50 (845), 1987
- [7] - Consultado em <http://www.chemkeys.com>
- [8] - Consultado em http://pt.wikipedia.org/wiki/espectro_electromagnetico
- [9] - Diário da república, 1ª série-Nº82-27 de Abril de 2007
- [10]- John F. Clare, Calibration of UV-Vis spectrophotometers for chemical analysis, Accred Qual Assur 10:283-288 (2005)
- [11]- Sadler Simões Goncalves, Maria de Lurdes, Métodos instrumentais para análise de soluções, 3ªedição, Fundação Calouste Gulbenkian,1996.
- [12]- Rocha Gonsalves, Antonio M., Espectroscopias Vibracional e Electrónica, Coimbra-imprensa da universidade,2005.
- [13]- Martinho Simões, José A., Guia do Laboratório de Química e Bioquímica, LIDEL-edições técnicas,2000.
- [14]- Ryer, Alex, Light Measurement Handbook, international light, 1997.
- [15]- Cruz, António, Incerteza de medição, Instituto Português da Qualidade, 2005.

[16]- Bernardo, Luís Miguel, Histórias da luz e das cores, volume 3, Editora da Universidade do Porto, 2010.

[17]- Simon Duckett and Bruce Gilbert, Foundations of Spectroscopy, Oxford Science Publications, 2000.

[18]-Ramalho, Sónia Cristina do Nascimento, "*Desenvolvimento do Sistema Primário para Medição da Densidade de Líquidos*", FCT-UNL, Dezembro 2001

